



## ПРОСПЕКТ СВОБОДНЫЙ-2015

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ СТУДЕНТОВ,  
АСПИРАНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

ЭЛЕКТРОННЫЙ СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ  
МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ СТУДЕНТОВ,  
АСПИРАНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ  
**«ПРОСПЕКТ СВОБОДНЫЙ-2015»**,  
ПОСВЯЩЕННОЙ 70-ЛЕТИЮ ВЕЛИКОЙ ПОБЕДЫ

КРАСНОЯРСК, СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

15-25 АПРЕЛЯ 2015 Г.

Министерство образования и науки Российской Федерации  
ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет»

Сборник материалов  
Международной конференции студентов,  
аспирантов и молодых ученых  
«Перспектив Свободный-2015»,  
посвященной 70-летию Великой Победы

Красноярск, Сибирский федеральный университет, 15-25 апреля 2015 г.

Красноярск, 2015.

**«Актуальные проблемы химии»**

## СИНТЕЗ ГЛИЦИН-СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФАТОВ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Андреева Д.А.<sup>1</sup>, Козлова С.А.<sup>2</sup>, Васильева Н.Ю.<sup>1,2</sup>  
научный руководитель канд. хим. наук Левданский А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет,

<sup>2</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН

Производные аминокислот вызывают постоянный интерес благодаря своему исключительно широкому спектру действия. Они входят в состав многих лекарственных препаратов, предназначенных для лечения самых разнообразных заболеваний. При этом, аминокислоты, как правило, не вызывают нежелательных побочных эффектов и предназначены для больных, которым противопоказано использование традиционных средств [1].

Аминокислота глицин в настоящее время находит широкое применение в медицине. Препараты глицина способны уменьшать психоэмоциональное напряжение и агрессивность, повышать социальную адаптацию, нормализовать сон и повышать умственную работоспособность, уменьшать выраженность общемозговых расстройств при ишемическом инсульте и снижать токсическое действие алкоголя [2].

Большой интерес представляют полимеры на основе полисахаридов и аминокислот, в которых аминокислота присоединена к полимеру разными типами связи. Это связано с тем, что химическая фиксация лекарственных субстанций на полисахаридной матрице позволяет создавать препараты пролонгированного действия с низкой токсичностью и необходимым балансом липофильно - гидрофильных свойств. Полисахариды, в большинстве своем, нетоксичны, не вызывают аллергических реакций, легко выводятся из организма и представляют интерес как группа неспецифических транспортных макромолекул, способных обеспечить направленную доставку действующего лекарственного вещества к биомишеням [1]. В частности высокозамещенные сульфаты целлюлозы в виде натриевых солей растворимы в воде и могут быть использованы для создания полимерных производных аминокислот.

В связи с этим целью настоящей работы являлся синтез соли сульфатированной микрокристаллической целлюлозы с глицином.

Сульфаты МКЦ получали взаимодействием МКЦ с хлорсульфоновой кислотой в диоксане при температуре 50 °С в течение 3 часов. Схема реакции сульфатирования МКЦ и последующего выделения сульфата МКЦ в виде натриевой соли показана на рисунке 1.

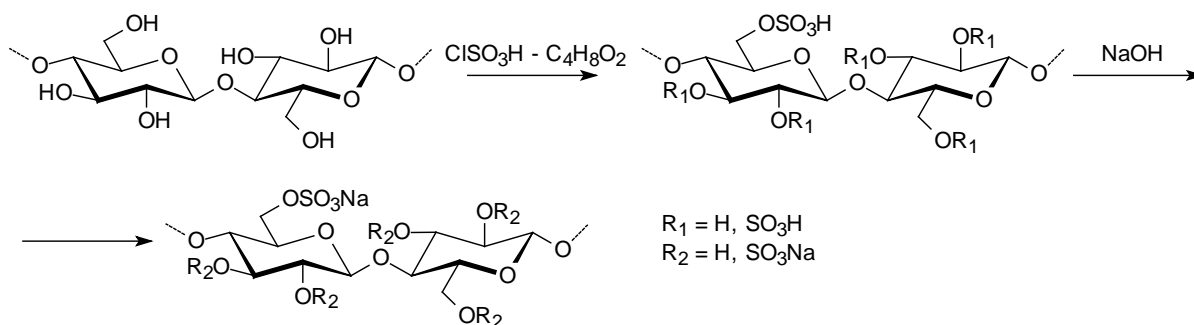


Рисунок 1. Схема синтеза сульфатов МКЦ хлорсульфоновой кислотой в диоксане

Натриевая соль сульфатированной МКЦ является полианионом, способным к образованию солей с аминокислотами. Поэтому для введения глицина в молекулу СЦ использовали метод ионного обмена. Ионный обмен проводили в колонке, заполненной ионообменной смолой – катионитом КУ-2-8 (рис. 2).

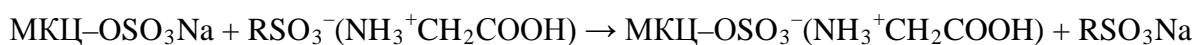


Рисунок 2. Схема синтеза глицин содержащих сульфатов МКЦ

Выделение соли СЦ с глицином из водного раствора осуществляли испарением ротационном испарителе или гладкой стеклянной подложке. В данной работе для получения соли с глицином была использована полученная натриевая соль сульфатированной МКЦ, с содержанием серы 13,3 % (СЗ<sub>с</sub> 1,34).

Полученные соли сульфатов микрокристаллической целлюлозы с глицином представляли собой хорошо растворимые в воде порошки, окрашенные в светло-коричневый цвет. Полноту обмена определяли по содержанию остаточного натрия. По данным рентгеноспектрального анализа натрий в образцах соли СЦ с глицином отсутствует, поэтому можно сделать вывод, что обмен натрия на глицин протекает достаточно полно.

Содержание азота и серы в солях сульфатированной МКЦ с глицином определяли методом элементного анализа. Результаты определения содержания азота и серы в образцах глицин содержащих сульфатов МКЦ приведены в таблице 1.

Таблица 1. Некоторые характеристики получаемых глицин содержащих сульфатов микрокристаллической целлюлозы

№ образца	Содержание азота, %	Содержание серы, %
1	3,2	12,3
2	3,4	12,2

Структура МКЦ и её сульфатированных производных исследована методом ИК-спектроскопии (рис. 3).

В ИК-спектрах солей сульфатированных образцов МКЦ присутствуют полосы поглощения в области 800-806 см<sup>-1</sup> (SO) и 1210-1250 см<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>), которые подтверждают введение сульфатной группы в структуру целлюлозы. Интенсивная полоса в области 3400-3500 см<sup>-1</sup> присущая ОН группам наблюдается в исходной МКЦ, однако в натриевой соли сульфатированного образца её интенсивность снижается за счет замещения на сульфатные группы.

ИК-спектр соли сульфатированной МКЦ с глицином отличается от спектра натриевой соли. Полосы поглощения в области 3432-2976 см<sup>-1</sup>, соответствующие валентным колебаниям О–Н и С–Н связей уширяются за счет наложения полос поглощения валентных колебаний N–H связей в катионе аммония. Кроме того, в его спектре, в отличие от натриевой соли, имеется интенсивная полоса поглощения при 1512 см<sup>-1</sup>, соответствующая колебаниям N–H связей катиона аммония.

По сравнению с ИК-спектром исходного глицина, в ИК-спектре соли сульфатированной МКЦ с глицином в области 1756 см<sup>-1</sup> появляется интенсивная полоса поглощения недиссоциированной карбоксильной группы (–COOH), а интенсивность полос поглощения в областях 503 см<sup>-1</sup> ρ(–COO<sup>-</sup>), 608 см<sup>-1</sup> ω(–COO<sup>-</sup>), 697 см<sup>-1</sup> δ(–COO<sup>-</sup>), 1412 см<sup>-1</sup> ν<sub>s</sub>(–COO<sup>-</sup>), 1611 см<sup>-1</sup> ν<sub>as</sub>(–COO<sup>-</sup>) относящихся к колебаниям карбоксилат-аниона значительно снижается.



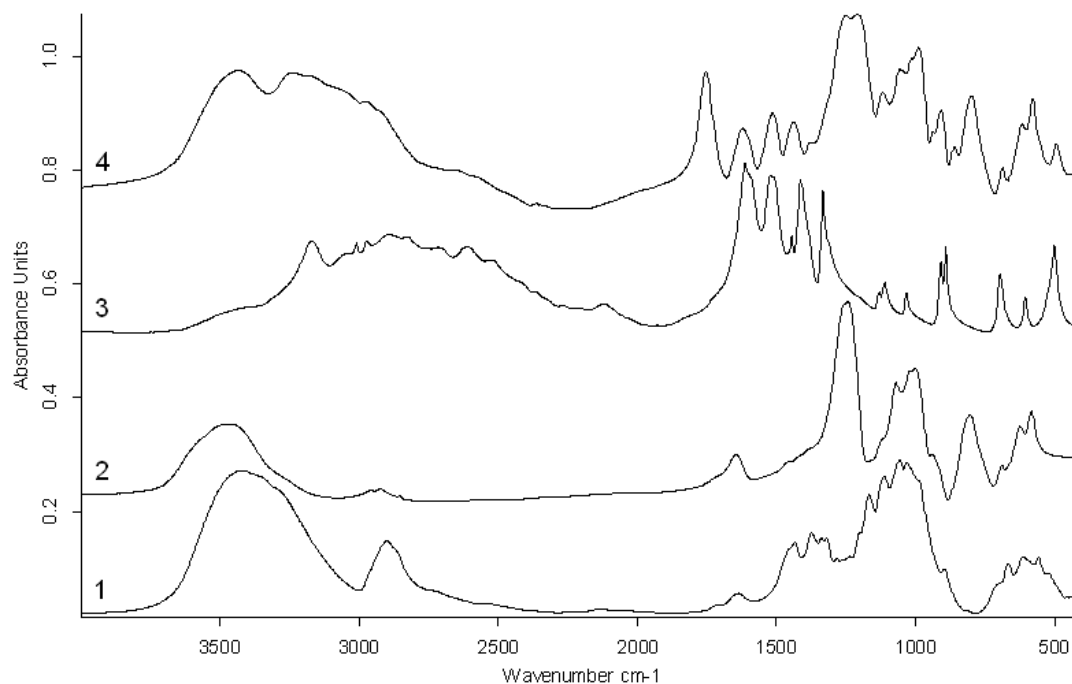


Рисунок 3. ИК-спектры: исходной МКЦ (1), натриевой соли сульфатированной МКЦ (2), глицина (3) и соли сульфатированной МКЦ с глицином (4)

Результаты исследований методом ИК-спектроскопии образцов МКЦ, а также продуктов сульфатирования МКЦ хлорсульфоновой кислотой в диоксане, совпадают с данными приведенными в работах [3,4,5]. Авторы работы [5] сульфатировали хлопковую МКЦ производства АО «Полиэкс» хлорсульфоновой кислотой в пиридине. В работе [4] сульфатировали МКЦ (источник получения МКЦ не указан) хлорсульфоновой кислотой в диметилформамиде.

#### Выводы

1. Впервые методом ионного обмена осуществлен синтез соли сульфатированной микрокристаллической целлюлозы с глицином. По данным элементного анализа содержание азота в сульфатированной МКЦ составило 3,2-3,4 %.
2. Строение синтезированной соли сульфатированной МКЦ с глицином подтверждено методом ИК-спектроскопии.

#### Список литературы

1. Красникова А.В. Синтез и исследование полисахарид-аминокислотных конъюгатов: дис. канд. хим. наук. СПб. 2004. – 171 с.
2. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Пособие для врачей. М.: ООО «Новая волна», 2002. Т. 2. 608 с.
3. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л.: Наука, 1988. 298 с.
4. Wang Z.M., Li L., Zheng B.S., Normakhamatov N., Guo S.Y. Preparation and anticoagulation activity of sodium cellulose sulfate // Int. J. Biol. Macromol. 2007. Vol. 41, № 4. P. 376–382.
5. Торлопов М.А., Демин В.А. Сульфатированные и карбоксиметилированные производные микрокристаллической целлюлозы // Химия растительного сырья. 2007. № 3. С. 55-61.



## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В ЛЕКАРСТВЕННОМ РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ И ПРЕПАРАТАХ НА ИХ ОСНОВЕ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА**

**Антипова К.А.,**

**научные руководители: д-р хим. наук Бурмакина Г.В.,**

**канд. хим. наук Сурякова В.В.**

*Сибирский федеральный университет*

Проблема фальсификации лекарственных препаратов была известна человечеству с давних пор, но только в конце 20 века она превратилась в глобальную. По данным ассоциации международных фармацевтических производителей на долю подделок приходится 5-7% фармацевтического рынка развитых стран. По данным всемирной организации здравоохранения, фальсифицированные препараты были найдены не менее, чем в 28 странах. Из 951 случая 25% производства подделок приходилось на промышленно развитые страны, 65% - на развивающиеся, 10% - на неизвестные источники. Применение таких препаратов может стать причиной серьезных негативных последствий для здоровья человека, так как такая продукция не проходит предусмотренный для легальной продукции контроль при ее производстве и реализации [1]. Поэтому является особо важной задачей определять фальсифицированные препараты до того, как они попадут к людям.

В России проблемой фальсификации на государственном уровне занимается Министерство здравоохранения, в составе которого имеется Департамент по контролю качества, эффективности и безопасности лекарственных средств. Лекарственные средства подлежат реализации на территории Российской Федерации только при наличии сертификата соответствия. Работу по сертификации осуществляют 60 органов по сертификации и более 150 контрольно-аналитических лабораторий, работающих в большинстве субъектов Российской Федерации.

Одним из методов определения доброкачественности лекарственного сырья является метод капиллярного электрофореза (КЭ). Метод обладает такими достоинствами как: высокая разрешающая способность, высокая скорость анализа, минимальный объем анализируемого вещества, минимальная пробоподготовка, высокая чувствительность [2]. Капиллярный электрофорез – это метод анализа сложных смесей, использующий электрокинетические явления – электромиграцию ионов и других заряженных частиц и электроосмос - для разделения и определения компонентов. Эти явления возникают в растворах при помещении их в электрическое поле, преимущественно высокого напряжения. Если раствор находится в тонком капилляре, например в кварцевом, то электрическое поле, наложенное вдоль капилляра, вызывает в нем движение заряженных частиц и пассивный поток жидкости, в результате чего проба разделяется на индивидуальные компоненты, так как параметры электромиграции специфичны для каждого сорта заряженных частиц. В то же время такие возмущающие факторы, как диффузионные, сорбционные, конвекционные, гравитационные и т.п., в капилляре существенно ослаблены, благодаря чему достигаются рекордные эффективности разделений [3].

Целью работы являлось изучение возможности определения органических кислот в лекарственном растительном сырье и препаратах на их основе методом КЭ на примере настойки «Холосас сироп» (ООО «ГЕНЕСС»), содержащей экстракт из плодов шиповника, и плодов шиповника (ЗАО «Иван-Чай»).



Измерения проводили на приборе КРЦКП СО РАН - системе капиллярного электрофореза с диодноматричным детектором Agilent <sup>3D</sup>CE G1600A (Agilent Technologies, USA). Использовали немодифицированный кварцевый капилляр с внутренним диаметром 50 мкм общей длиной 64,5 см (эффективной длиной 56 см). Капилляр термостатировали при температуре 25<sup>0</sup>С. Детектирование проводили в УФ-области при 264 нм с опорной длиной волны 450 нм. Сигнал детектора обрабатывали при помощи встроенного программного обеспечения HP ChemStation Rev.A.10.02. Ввод пробы – гидродинамический при давлении 50 мБар в течение 5 с.

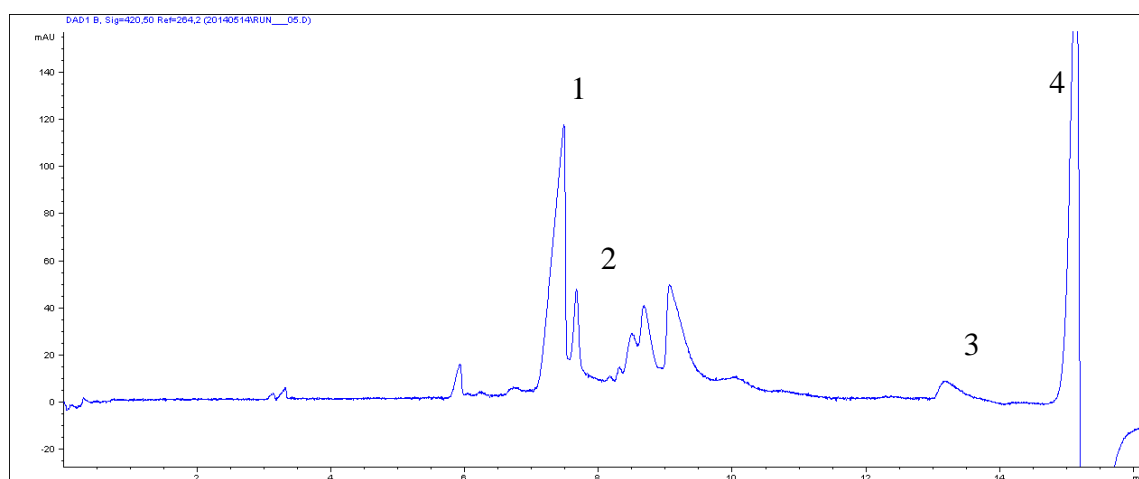
Использовали реактивы не ниже ч.д.а. Все растворы готовили с применением деионизованной воды, полученной при помощи системы очистки воды Direct-Q3 (Millipore, France) с электропроводностью менее 0,1·10<sup>-6</sup> Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>.

Перед работой капилляр последовательно промывали 0,1 М раствором NaOH в течение 5 мин, затем дважды по 5 мин деионизованной водой, 12 мин – раствором фонового электролита, между анализами - раствором фонового электролита в течение 5 мин.

Использовали фоновый электролит, подобранный для определения органических кислот (щавелевой, винной, лимонной, яблочной, молочной, янтарной, уксусной) в винах методом капиллярного электрофореза с применением гидродинамического давления для подавления электроосмотического потока: 7,5 мМ м-нитробензойной кислоты, 7,5 мМ м-нитробензоата натрия, рН 3,4 [4].

При приготовлении настоя шиповника следовали инструкции приведенной на упаковке плодов шиповника: плоды заливали горячей водой и кипятили 15 минут на водяной бане, далее остужали и фильтровали.

В настойке «Холосас сироп» были обнаружены следующие кислоты: лимонная (14,4±1,44 г/л), яблочная (1,16±0,12 г/л) и уксусная (0,52±0,05 г/л). В свежеприготовленном настое шиповника была обнаружена только одна кислота: лимонная (0,49±0,05 г/л). Электрофореграммы настойки «Холосас сироп» и свежеприготовленного настоя шиповника приведены на рисунках 1 и 2 соответственно.

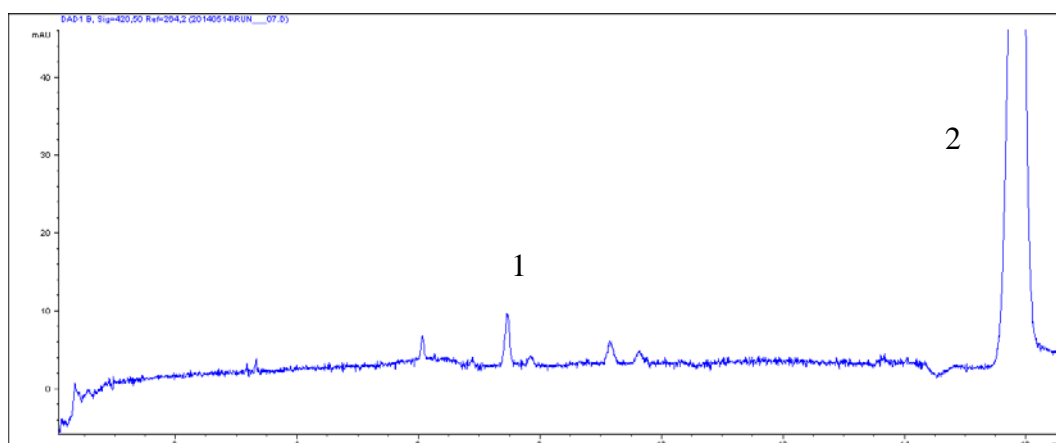


1 - лимонная, 2 - яблочная, 3 - уксусная, 4 – маркер ЭОП

Рисунок 1. Электрофореграмма настойки «Холосас сироп», разбавленной в 4 раза







*1 – лимонная, 2 – маркер ЭОП*  
 Рисунок 2. Электрофореграмма свежеприготовленного настоя шиповника, разбавленного в 4 раза

Таким образом, установлено, что метод КЭ может быть использован для определения органических кислот в лекарственных препаратах на основе растительного сырья.

#### Список литературы

1. Глазков, И.Н. определение органических примесей в фармацевтических препаратах/ И.Н. Глазков, Н.Л. Бочкарева// Журнал аналитической химии.- 2005.- №2.- 124-136 с.
2. Klampfi, C.W. Determination of organic acids by CE and CEC methods/ C.W. Klampfi// Analytic chemistry.-2007.- №28.- P. 3362-3378.
3. Руководство по капиллярному электрофорезу / Под редакцией А.М. Волощука. М.: Научный совет РАН по хроматографии, 1996. 111 с.
4. Сурякова В.В., Попова О.В., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. Новая методика определения органических кислот в винах методом капиллярного электрофореза // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 4. 2011. P. 393-400.



## СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И АТТЕСТАЦИЯ НОВЫХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИЗКОСИММЕТРИЧНЫХ МОЛИБДАТОВ ВИСМУТА:

$\text{Bi}_{13-x}\text{Mn}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  И  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{34\pm\delta}$ .

Аришина К. В.,

научный руководитель канд. хим. наук Буянова Е. С.

*Уральский федеральный университет*

Работа посвящена исследованию возможности получения, установлению специфики структуры, и свойств кислородно-ионных проводников на основе молибдата висмута  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ , замещенного марганцем и железом.

Твердые растворы на основе молибдата висмута  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  с низкосимметричной колончатой структурой представляют интерес как кислородно-ионные проводники. Матричное соединение  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  содержит в своей структуре колончатые фрагменты  $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n^{8n+}$ , ориентированные вдоль оси  $y$ , и окруженные кислородно-молибденовыми полиэдрами и изолированными ионами висмута (фрагмент структуры приведен на рис.1 в проекции на плоскость  $(xoz)$ , видны сечения колонок и полиэдры  $\text{MoO}_4$ ) [1,2].  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  проявляет себя как перспективный одномерный кислородно-ионный проводник: перенос заряда в структуре осуществляется анизотропно, вдоль колонок. Замещение в  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  висмута возможно в позиции молибдена и изолированных атомов висмута.

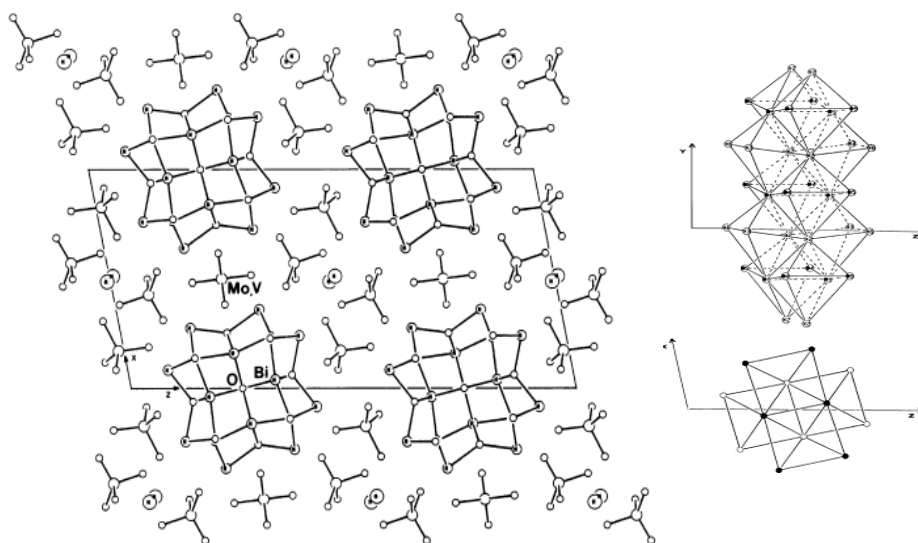


Рис. 1. Вид кристаллической структуры  $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$

Цель настоящей работы - получение соединений состава  $\text{Bi}_{13-x}\text{Mn}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  ( $x \leq 0.5$ ) и  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{34\pm\delta}$  ( $x \leq 0.35$ ), определение их структурных особенностей и электропроводящих свойств.

Образцы были получены твердофазным методом синтеза, конечная температура отжига составила  $850^\circ\text{C}$ . В качестве исходных компонентов были взяты:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ос.ч.  $\geq 99.5\%$ ),  $\text{MoO}_3$  (ос.ч.  $\geq 98.5\%$ ),  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (ос.ч.  $\geq 99.5\%$ ),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ос.ч.  $\geq 99.5\%$ ). Методом РФА определены области гомогенности твердых растворов и области существования

полиморфных модификаций. Установлено, что  $\text{Bi}_{13-x}\text{Mn}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  кристаллизуется в триклинной модификации до  $x \leq 0.1$ , в моноклинной модификации-до  $x \leq 0.5$ ; образование твердых растворов  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Mn}_y\text{O}_{34\pm\delta}$  не наблюдается.  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Fe}_y\text{O}_{34\pm\delta}$  кристаллизуется в триклинной модификации до  $y \leq 0.2$ , в моноклинной модификации-до  $y \leq 0.35$ . В табл. 1. приведены параметры элементарной ячейки для серии образцов, замещенных марганцем. Из таблицы видно, что в рамках одной симметрии наблюдается их монотонное изменение.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки  $\text{Bi}_{13-x}\text{Mn}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$

Состав	Модиф.	Параметры элементарной ячейки					
		$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	Трикл.	11.798	5.803	24.744	89.70	102.80	89.90
$\text{Bi}_{12.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	Трикл.	11.793	5.803	24.766	89.82	102.78	89.80
$\text{Bi}_{12.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	Монокл.	11.724	5.495	24.789	90	102.30	90
$\text{Bi}_{12.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	Монокл.	11.706	5.793	24.706	90	102.18	90
$\text{Bi}_{12.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	Монокл.	11.696	5.782	24.663	90	102.16	90
$\text{Bi}_{12.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	Монокл.	11.686	5.775	24.655	90	102.16	90

Методом лазерного светорассеяния установлено, что размер частиц порошков лежит в пределах 0.1-20 мкм, частицы склонны к агломерации (см. рисунок 2).

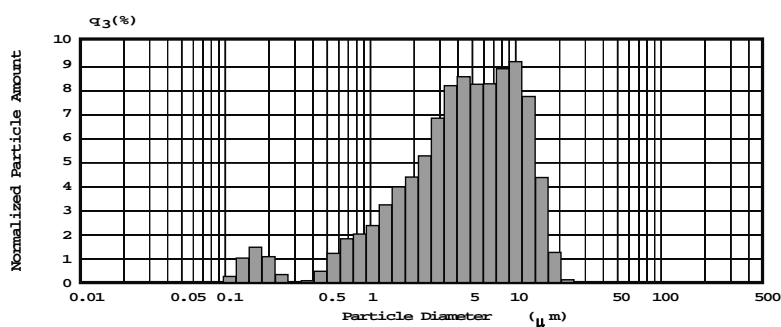


Рис. 2. Дифференциальная кривая распределения частиц порошка по размерам для образца  $\text{Bi}_{12.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$

Микроскопические исследования образцов показали, что керамика обладает малой пористостью. Образцы однофазны и однородны (см. рисунок 3).

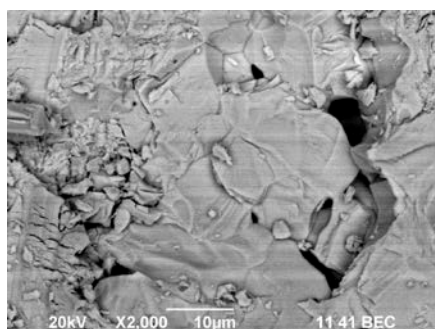


Рис. 3. Изображения поверхности скола брикета образца  $\text{Bi}_{12.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Mo}_5\text{O}_{34.5\pm\delta}$

Исследования температурной зависимости электропроводности проводили в интервале температур 850-300°C в режиме охлаждения методом импедансной спектроскопии. По полученным годографам были подобраны эквивалентные схемы ячейки, соответствующие протеканию процессов при определённой температуре. Рассчитанные из импедансных измерений величины общей электропроводности представлены в виде графиков температурной зависимости проводимости избранных составов (см. рисунок 4).

У допированных молибдатов висмута отсутствует критический для материала фазовый переход из триклинной полиморфной модификации в моноклинную. Наблюдается небольшое изменение угла наклона (энергии активации проводимости) при охлаждении, что говорит о наличии перехода из высокотемпературной моноклинной модификации в низкотемпературную моноклинную форму. Наибольшую электропроводность показывают молибдаты висмута, допированные железом  $x \geq 0.2$ .

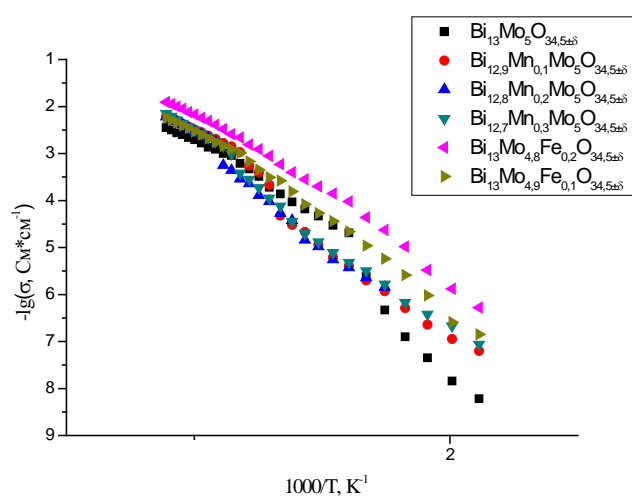


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности для чистого и допированных молибдатов висмута

Таким образом, можно сделать вывод, что исследованные соединения проявляют себя как перспективные электролиты в средней области температур. Благодаря малой пористости керамики и отсутствию критического для материала фазового перехода из триклинной полиморфной модификации в моноклинную данные электролиты могут быть рекомендованы как материалы мембран для электрохимических устройств.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта  
РФФИ № 14-03-92605 КО\_а

#### Список литературы

1. Vannier R., N.  $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_8$  Solid Solution Type in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{MoO}_3$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  Ternary Diagram / R. N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki // J. Solid State Chem. – 1996. – Vol. 122, № 2. – P. 394-406.
2. Enjalbert R., Hasselmann G., Galy J.  $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}\text{E}_{12}]_n$  Columns and Lone Pairs in  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_4\text{VO}_{34}\text{E}_{13}$ : Synthesis, Crystal Structure, and Chemistry of the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{MoO}_3$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  System / R. Enjalbert, G. Hasselmann, J. Galy // J. Solid State Chem. – 1997. – Vol. 131, № 2. – P. 236-245.



**ХУДОЖЕСТВЕННОЕ ЛИТЬЁ**  
**Бехлер Наталья Михайловна**  
*Сибирский федеральный университет*

**1. 1. ИЗ ИСТОРИИ ХУДОЖЕСТВЕННОГО ЛИТЬЯ НА РУСИ**

В VI–VII вв. произошло выделение специалистов-ремесленников, занимающихся художественным литьем из бронзы и драгоценных металлов. В IX–X вв. применяется литье по восковой модели, и в XI в. появились каменные литейные формы.

Помимо производства литых украшений для знати и среднего сословия (ювелирное производство) литейщики удовлетворяли многочисленные бытовые нужды населения, особенно в период образования Киевской Руси. В это время отливали котелки, кресты, иконки, зеркала, колокола и др., которые сохранились до нашего времени.

Киев в течение двух столетий был художественным центром, из которого во все концы страны расходились готовые изделия, а с образованием мелких самостоятельных княжеств и возникновением в них своих ремесленных мастерских перенимались лучшие технические достижения, заимствовались приемы литейного дела.

В XII в. появились кустарные литейки в Смоленском княжестве и Новгороде. Киев сильнее других городов пострадал от татарского нашествия, вследствие чего торговые пути, проходившие через него, оказались закрытыми. Торговля и промышленность начали перемещаться в северные области Древней Руси. Наибольшую выгоду из сложившейся обстановки сумели извлечь Тверское, Московское княжества и особенно Великий Новгород.

Именно в этих землях начинает бурно развиваться производство художественных изделий. При Дмитрии Донском и его приемнике Василии I в сложившейся обстановке перед русскими литейщиками ставится задача овладения искусством изготовления пушек. Их производство началось на Руси в 1393 г.

В 1474 г. Иван III дает наказ своему послу в Венеции пригласить опытного зодчего, который хорошо бы знал литейное производство. Приехал мастер Аристотель Фиораванти.

В 1479 г. в Москве Фиораванти построил пушечный литейный завод «Пушечную избу». Позднее им построен на р. Неглинке «Пушечный двор». В XVIII в. построен третий завод – «Гранатный двор». В XV–XVII вв. на этих заводах было отлито большое количество пушек, которые помимо своего прямого назначения, являлись художественными отливками с богатым декором, изящными лафетами (литейщики А. Чохов, Е. Данилов, А. Григорьев, М. Осипов, И. Моторин и др.). А. Чохов отлил Царь-пушку, а также ствольную пушку-орган.

Отливка колоколов с ликами царей и святых, затейливой вязью, надписями немало способствовало совершенствованию художественного бронзового литья.

В конце первой четверти XVIII в. в Петербурге стали отливать свинцовые скульптуры в мастерских Б.К. Растрелли и Ф. Вассу. Отливки золотились.

Начало развития статуарного литья положено Петром I. Техника литья была на сравнительно высоком уровне. Наиболее известный мастер-литейщик Растрелли, приглашенный Петром I в Россию, остался в ней до самой смерти. Ему принадлежит бронзовый бюст Петра I и скульптурная группа «Императрица Анна Иоановна с арапченком».



Выдающимся событием в истории литой скульптуры было открытие памятника “Медного всадника” работы Э.М. Фальконе. Его высота 5,3 м, масса 21,6 т. Отливка производилась по восковой модели в 1775 г. и едва не закончилась катастрофой. В мастерской случился пожар. Все убежали, кроме литейщика Кайлова. “Этот мужественный человек, – писал Фальконе императрице, – оставшись один, заставил течь бронзу в форму... его храбрости мы обязаны успехом отливки”.

В коллекции Екатеринбургского музея изобразительных искусств собрано более 800 образцов изделий семнадцати уральских чугунолитейных заводов (УЗТМ – Уральского Завода Тяжелого Машиностроения, Билимбаевского, Верх-Исетского, Выйского, Каменского, Кусинского, Каслинского, Г.Я. Кобелева в Каслях, Кувшинского, Кыновского, Невьянского, Нежнеистетского, Саткинского, Свердловского, Сосьвинского, Холуницкого), представляющих большую как научную, так и художественную и историческую ценность. Наиболее полным и интересным разделом коллекции является собрание каслинского чугунного литья, насчитывающее около 700 экспонатов. Центральным и одним из самых замечательных экспонатов постоянной экспозиции Екатеринбургского музея изобразительных искусств является Каслинский чугунный павильон, зарегистрированный ЮНЕСКО в Международном каталоге уникальных памятников мирового значения как раритет – «единственное в мире архитектурное сооружение из чугуна, находящееся в коллекции художественного музея». Вокруг павильона в витринах и на подиумах экспонируются более 200 лучших образцов архитектурного и художественного литья Каслинского завода.

В Петровскую эпоху на Среднем Урале было построено 71 металлургическое предприятие, в том числе 27 казенных и 44 частных заводов, на которых плавил металл разных сортов, отливали пушки и орудийные припасы для военного ведомства, изготавливали чугунную посуду и различные изделия для собственных заводских нужд и на продажу. Бурное строительство, развернувшееся на Урале и в России в первой четверти XVIII в., требовало от уральских заводов увеличения выпуска чугунных отливок для внешнего и внутреннего убранства возводимых зданий. В этот период многие уральские заводы стали осваивать производство фасонных и архитектурных отливок: дверных и оконных коробок, решеток, кронштейнов, колонн, светильников, балясин, перил, ступеней, плит пола, печных и очажных принадлежностей и пр. Наиболее весомый вклад в развитие художественного литья Урала внесли Верх-Исетский, Выйский, Екатеринбургский, Каменский, Каслинский, Кусинский, Кувшинский, Невьянский и Нижнетагильский заводы.

С 1846 года на Каслинском заводе выпуск кабинетного литья становится регулярным, в ассортименте завода появляется около 100 отливок. В 1860-е годы складываются основные традиции каслинского художественного литья: реалистичность и четкость силуэта изделий, тщательная отделка деталей, передача фактуры различных материалов, высококачественная матовая окраска глубокого черного цвета.

Впервые каслинское художественное литье получает малую золотую медаль в 1860 году на выставке Вольного экономического общества в Москве, а в 1861 году – малую серебряную медаль на мануфактурной выставке в Санкт-Петербурге. С тех пор Каслинский завод постоянно участвовал во всероссийских и зарубежных выставках, закладывая основу яркого и хорошо узнаваемого бренда «Касли», утверждая качество промышленного заводского металла через искусство художественного литья. Благодаря профессионализму скульпторов, высокой квалификации мастеровых и отличному качеству чугуна заводские изделия были отмечены почетными дипломами и медалями на всемирных выставках в Париже (1867, 1890), Вене (1873), Филадельфии (1876), Копенгагене (1888), Стокгольме (1897), Милане (1906). Приобретаемые на этих выставках произведения западноевропейских авторов (Ж.Л. Готье, П.Ж. Мена, Л.О.



Моро, Н. Мейера, П.Э. Делабриера, де' Анже др.) становились моделями для каслинского литья, широко тиражировались и пользовались всеобщим успехом.

Вершиной литейного искусства каслинцев явилось создание в 1899 году знаменитого чугунного павильона Кыштымского горного округа для Парижской всемирной художественно-промышленной выставки 1900 года. В декоре павильона, изготовленного по проекту петербургского архитектора Е.Е. Баумгартена, использованы мотивы искусства Древней Руси, Византии и Скандинавии. Центральный рельеф («Птицы Радости и Печали») и все скульптуры драконов выполнены талантливой столичной воятельницей М.Л. Диллон. За изготовление металлических изделий Кыштымские горные заводы были отмечены высшей наградой выставки – Гран-при «Хрустальный глобус» и большой золотой медалью.

Наиболее полным каталогом «старых» (дореволюционных) моделей каслинского художественного литья был и остается сегодня прејскурант «Литье Каслинского завода Кыштымского округа. Художественные вещи» за 1913 год. В нем представлено 759 наименований изделий. К прејскуранту прилагается альбом, в котором художественные вещи изображены в одну шестую их натуральной величины.

Каслинское художественное литье в период своего расцвета (1870-1900) не знало себе равных. Один лишь Кусинский завод в конце XIX века приблизился к уровню каслинских изделий. Даже среди музейщиков бытует представление, что старейший и основной промысел – это каслинский, а Куса была и есть чем-то вроде филиала Каслей. Часто лучшие кусинские изделия произведения называют каслинскими отливками, так как во многих случаях Куса и Касли использовали одни и те же авторские модели П.К. Клодта, Е.А. Лансере, А.Л. Обера, Н.И. Либери́ха, А.А. Соловьевой и других русских скульпторов.

Крупнейшим мастером XIX в. был И.П. Мартос. Среди многочисленных его скульптур наиболее выдающейся является памятник Минину и Пожарскому, отлитый В.П. Екимовым. Учеником В.П. Екимова был прославленный литейщик – анималист П.К. Клодт. Он был членом Римской, Берлинской и Пражской академий. Им отлиты памятники Н.М. Карамзину, Г.Р. Державину, Петру I. Всеобщее признание Клодту принесли конные группы для Аничкового моста. Кони этих скульптур установлены также в Берлине и в Неаполе.

Последней крупной работой литейщика был памятник Николаю I в Петербурге (1856–1859). В техническом отношении этот памятник не имеет себе равных в скульптуре того времени. Клодт поставил бронзового коня на две точки (на задние ноги), что удалось ему в результате точнейшего расчета.

В 1920 г. в Петербурге была создана небольшая мастерская бронзового литья. Затем при государственном меднообрабатывающем заводе «Красный выборжец» (1924 г.) был организован «Художественный монументальный бронзолитейный отдел». В 1932 г. эта литейная мастерская тиражировала для населения скульптурные портреты вождей революции. В 1939 г. мастерская стала заводом бронзового и чугунного литья «Монументскульптура». С 1924 по 1932 гг. на заводе были отлиты многочисленные памятники В.И. Ленину (для 20 городов страны) и более 30 памятников С.М. Кирову и другие. Так же по проектам М.Г. Манизера отлито 80 скульптурных групп для станции метро «Площадь революции».

Позднее Художественным фондом РСФСР был организован Мытищинский завод имени Е.Ф. Белашевой, где также были отлиты и выполнены многочисленные скульптурные работы, в частности Ю. Долгорукому и А.В. Суворову в Москве.

Завод «Серп и Молот» также по заказу Московского Правительства отлил из чугуна художественную с литыми фигурами ограду 3×9 м, установленную в Лефортово.



**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
Ag-SnO<sub>2</sub> МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ****Блинникова К.В.****научный руководитель канд. хим. наук, доц. Денисова Л.Т.***Сибирский федеральный университет*

Уровень развития химии на современном этапе во многом определяется экспериментальными достижениями в синтезе новых веществ и материалов с заданными свойствами. Интерес к таким материалам обусловлен не только возможностью сочетания в них разнообразных физических свойств, но и возможностью управления ими в зависимости от состояния исходных компонентов.

К числу интенсивно изучаемых в последнее время материалов следует отнести композиционные материалы на основе серебра, например, электроконтакты на основе Ag – CdO. Однако, пары оксида кадмия ядовиты, а единственным оксидом, который в какой – то мере может заменить вредный CdO, является оксид олова SnO<sub>2</sub>. Для улучшения свойств контактов Ag – SnO<sub>2</sub> в них дополнительно вводят различные оксиды (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> и т.д.) [1-3]. Так, например, увеличение чувствительности сенсора на основе SnO<sub>2</sub> достигается легирование его оксидом индия In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5, 6]. Получают такие композиционные материалы различными методами, которые в свою очередь обладают рядом недостатков. Метод спекания не позволяет получать однородные по качеству продукты точно заданного состава в виде тонкодисперсных порошков, при механохимическом синтезе получается продукт точно заданного состава, при помощи золь-гель метода синтеза сложных оксидов с использованием механических перекурсов трудно обеспечить получение продуктов точно заданного состава, добиться полноты удаления углерода и его производных. Поэтому альтернативным методом для получения материала Ag-SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ag-SnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может являться метод высокотемпературного окисления расплавов Ag-Sn-In и Ag-Sn-Bi определенного состава

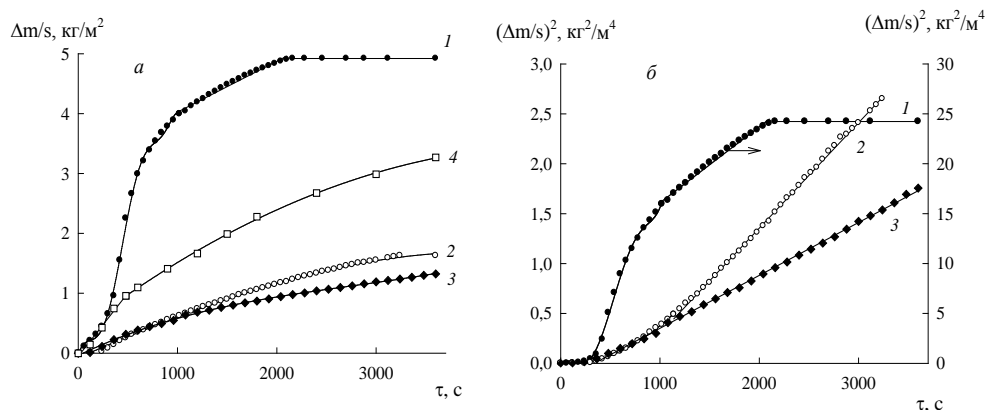
**Экспериментальная часть**

Предварительные эксперименты показали, что добавка 2 ат. % In к сплаву Sn + 70 ат. % Ag, приводит к сильному снижению скорости окисления. Поэтому концентрацию индия в сплавах изменяли от 0.2 до 1.0 ат. %.

На рисунке 1 приведены данные по кинетике окисления расплавов Sn – Ag – In с разным содержанием индия. Обращает на себя внимание сигмоидная кривая окисления этих расплавов с содержанием 0.2 ат. % In.







1 – 70-29,8-0,2; 2 – 72-27,4-0,6; 3 – 70-29-1; 4 – 70-30-0 ат.  
%Ag;Sn;In соответственно[4]

Рисунок 1. Кинетические кривые окисления системы Ag-Sn-In на воздухе

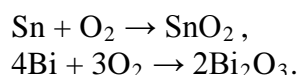
В параболическом режиме реакция лимитируется диффузией через слой оксида, тогда как в сигмоидном режиме процесс определяется одной стадией (или группой стадий), локализованной на внешней поверхности раздела. Подобные реакции в соответствии с сигмоидными кинетическими кривыми имеют тенденцию развиваться во времени.

Из рисунка 1 а, кривая 1, видно, что после ~ 2000 с не происходит изменения массы анализируемого образца. В параболических координатах (рисунок 1 б, кривая 1) имеется незначительный участок, свидетельствующий о том, что процесс при  $\tau \geq 1000$ с лимитируется массопереносом в образующейся окалине.

Увеличение содержания индия в сплавах Sn – Ag до 0,6ат. % приводит к изменению закономерности окисления этих расплавов (рисунок 1а, кривая2), при  $\tau \geq 600$  с. реализуется параболический закон окисления (рисунок 1б, кривая 2). Коэффициент корреляции прямой в координатах  $(\Delta m/s)^2 = f(\tau)$  равен 0.9918. Увеличение концентрации индия в сплавах Sn – Ag до 1.0 ат. % значительно снижает скорость окисления этих (рисунок 1 а, кривая 3), параболический закон окисления реализуется при  $\tau \geq 1000$  с (рисунок 1 б, кривая 3) . Коэффициент корреляции в этом случае равен 0.9990.

Можно отметить, что введение 0.2 ат. % In в расплав Sn + 70 ат. % Ag приводит к значительному повышению скорости окисления, причем образующийся продукт представляет собой мелкодисперсный порошок, состоящий по результатам РФА из SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ag.

Предполагается, что в результате окисления расплава Ag – Sn – Bi протекают следующие реакции:



Для расплава, содержащего 0,2 ат. %Bi, рассчитали массы образующихся оксидов:  $m(\text{SnO}_2)=0,2875\text{г.}$ ,  $m(\text{Bi}_2\text{O}_3)= 0,0021\text{г.}$ . Массу оксида серебра не учитывали, так как Ag<sub>2</sub>O не устойчивое соединение, которое сразу диссоциирует на Ag и O<sub>2</sub>. Начальная масса образца составляла 5 г., т.е. теоретический привес массы должен составлять 0,2896 г.. В результате проведенного эксперимента установлено, что изменение массы образца составило 0,2770г., т.е. практический выход составил 95,6% от теоретически возможного. В случае образца 2 состава 80-19,6-0,4 ат. %

Ag;Sn;Bi соответственно теоретический привес массы должен составлять 0,2887 г., при этом фактический оказался равным 0,2835 г., следовательно, практический выход составил 98,2 % от теоретически возможного. В случае образца 5 состава 80-19,0-1,0 ат. % Ag;Sn;Bi соответственно теоретический привес массы - 0,2902 г., фактический - 0,2835 г., следовательно, практический выход составил 97,7 % от теоретически возможного. Это подтверждается и видом кинетических кривых.

На рисунке 2 приведены данные по кинетике окисления расплавов Sn – Ag – Bi с разным содержанием висмута. Обращает на себя внимание тот факт, что все кривые являются сигмоидными. В начале реакции, на вогнутом участке сигмоидной кривой, скорость реакции мала, и именно она лимитирует реакцию. Однако с увеличением реакционной зоны скорость реакции возрастает и поступающее к поверхности количество газа становится недостаточным для удовлетворения возросшей потребности препарата в газообразном реагенте.

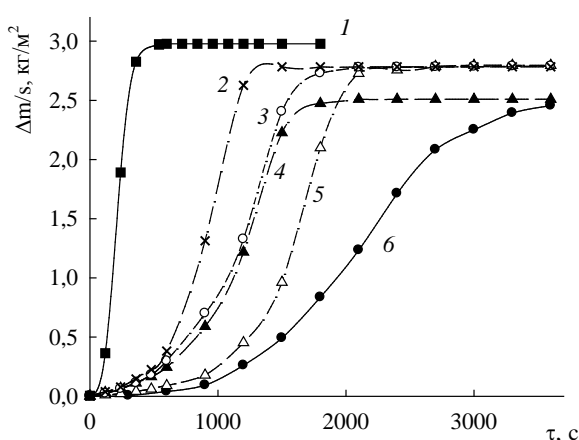


Рисунок 2. Кинетика окисления расплавов Sn – 80 ат.% Ag, содержащих (ат.%): 1 – 0; 2 – 1; 3 – 0,8; 4 – 0,4; 5 – 0,6; 6 – 0,2 Bi

Из рисунка 2, кривая 3, видно, что после ~ 1700 с не происходит изменения массы анализируемого образца, в случае кривой 4 ~ 1500 с, кривой 2 ~ 1000 с. Увеличение концентрации висмута приводит к значительному повышению скорости окисления, причем образующийся продукт, по данным рентгенофазового анализа (образцы 2 и 5) представляет собой мелкодисперсный порошок, состоящий из SnO<sub>2</sub>, Ag и Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Состав 80-19,6-0,4 ат. % Ag;Sn;Bi соответственно состоит из следующих фаз: 48 % SnO<sub>2</sub>, 51 % Ag и 1 % Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; состав 80-19,0-1,0 ат. % Ag;Sn;Bi соответственно - 43 % SnO<sub>2</sub>, 53 % Ag и 4 % Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

### Список литературы

1. Применение серебра / Л.Т.Денисова, Н.В.Белоусова, В.М. Денисов и др. // Техника и технологии. – Красноярск, 2009. - № 3. - С. 250 – 266.
2. Лазарев, В.Б. Химические и физические свойства простых окислов металлов / В.Б. Лазарев, В.В. Соболев, И.С. Шаплыгин. – М.: Наука, 1983. - 239 с
3. Серебро и его сплавы / В.М. Денисов, С.А. Истомина, Н.В. Белоусова и др. – Екатеринбург: УрО РАН, 2011. - 368 с.
4. Антонова Л.Т. – Окисление жидких сплавов системы Ag-Sn кислородом воздуха / Л.Т. Антонова, В.М. Денисов, Ю.С. Талашмонова, Э.А. Пастухов // Расплавы. 2007. №1. С. 3-6



## **АНАЛИЗ РАСТВОРИМЫХ ПРОДУКТОВ ПРОЦЕССА ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В СРЕДЕ УКСУСНАЯ КИСЛОТА- ВОДАВ ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА TiO<sub>2</sub>**

**Блинова М. И.**

**научный руководитель канд. хим. наук Гарынцева Н. В.**

*Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт Химии и Химической Технологии Сибирского Отделения Российской Академии Наук (ИХХТ СО РАН)*

Создание современных способов химической переработки древесной биомассы основывается на использовании экологически безопасных реагентов, таких как пероксид водорода и кислород в среде органических растворителей: низкомолекулярных карбоновых кислот, этаноле и др.

При делигнификации древесины пероксидом водорода в среде уксусной кислоты получают высококачественную целлюлозу, которую можно использовать как для получения востребованных сульфатированных производных, так и для получения глюкозосодержащих гидролизатов [1].

Помимо целлюлозы, основными компонентами, образующимися в результате процесса делигнификации, являются продукты деструкции лигнина и гемицеллюлоз.

Для того, чтобы разрабатываемый процесс соответствовал современным требованиям необходима его ориентация на комплексное использование всех компонентов биомассы. В связи с чем, актуальной является задача изучения состава и свойств растворимых продуктов делигнификации древесины.

Ранее был проведен анализ растворимых продуктов окислительной каталитической делигнификации древесины пихты и осины пероксидом водорода в среде разбавленной уксусной кислоты при повышенном давлении и температуре 120 – 130 °С. Полученный в данном процессе отработанный варочный раствор (щелок) концентрировали путем удаления уксусной кислоты и воды. Затем проводили исчерпывающую экстракцию щелока спирто-бензольной смесью. Компонентный состав полученных образцов исследовали методом хромато-масс-спектрометрии.

Установлено, что растворимые продукты уксуснокислотной делигнификации древесины пихты представлены продуктами деградации моносахаридов (35 % отн.), сложными эфирами (24 % отн.) и полициклическими углеводородами (15 % отн.). В растворимых продуктах делигнификации древесины осины обнаружены сложные эфиры смоляных кислот (5% отн.) и стеринны.

При разбавлении водой концентрированного варочного раствора из него высаживается уксуснокислотный лигнин в количестве 9 % от массы исходной навески древесины [2].

В настоящей работе была проведена делигнификация древесины березы пероксидом водорода в среде уксусной кислоты при атмосферном давлении и температуре 100°С в присутствии катализатора TiO<sub>2</sub>. Получена качественная микрокристаллическая целлюлоза с содержанием остаточного лигнина менее 1 % масс.

Установлено, что отличительной особенностью полученного в указанных условиях отработанного варочного раствора, является невозможность высадить лигнин после концентрирования щелока и разбавления водой.

Варочный раствор содержит водорастворимые продукты деструкции гемицеллюлоз и лигнина, одновременно нерастворимые в ацетоне и этаноле.



Предложена следующая схема проведения анализа растворимых продуктов делигнификации древесины березы.



#### Литературные источники

1. Левданский В.А, Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. Сульфатирование микрокристаллической целлюлозы хлорсульфоновой кислотой в диоксане // Химия растительного сырья. - 2012. - №1. - С. 39–44.

2. Kuznetsov V.N., Sudakova I.G., Celzard A., Garyntseva N.V., Ivanchenko N.M., Petrov A.V. Binding Properties of Lignins Obtained at Oxidative Catalytic Delignification of Wood and Straw // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2011. - № 1. – P. 3-10.



## ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ МЕЗОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА

Васильев Г.В.

научный руководитель д-р хим. наук Головнёв Н.Н.

*Сибирский федеральный университет*

С открытием в 1992 году семейства мезопористых мезоструктурированных материалов на основе  $\text{SiO}_2$ , обладающих уникальными свойствами, такими как наличие упорядоченной структуры пор, узким и регулируемым распределением пор по размеру. Появилась возможность получения материалов с заданным размерным параметром, будь то сами мезопористые материалы, наночастицы или композиты на их основе. В последнее время проявляется огромный интерес к наноматериалам и нанокompозитам, которые могут быть получены на основе мезопористых мезоструктурированных материалов. Также внимание многих исследователей привлечено к суперконденсаторам, основным материалом электродов которых являются угли с высокоразвитой поверхностью. Важно упомянуть, что мезопористые углеродные материалы являются, в том числе, и важными сорбентами, находят своё применение в медицине.

Одним из способов получения такого электродного материала является получение обратной углеродной реплики, которая может быть получена на основе мезопористых мезоструктурированных силикатных материалов используемых в качестве темплата. Полученный углеродный материал будет сохранять структуру пор использовавшегося в синтезе силикатного носителя.

Ввиду высокой актуальности целью данной работы является получение мезоструктурированных углеродных материалов (далее - мум), а именно углеродных обратных реплик на основе силикатной матрицы. Исследование условий синтеза и материалов, пригодных для получения мум, и исследования свойств оных.

По номенклатуре IUPAC, мезопористые вещества, это вещества имеющие размер пор 2 – 50 нм. Материалы имеют периодическую структуру с параметром структуры в этом же диапазоне, что отражается в наличии дифракции рентгеновского излучения в малоугловой области от 0 до  $5\text{-}10^\circ$ . Материалы, обладающие такими свойствами, называются мезопористыми мезоструктурированными материалами (МММ). Такие материалы, как правило, образуются в результате самосборки или самоконденсации структуры неорганических материалов с поверхностно-активными веществами [1].

В 1992 году, сотрудники фирмы Мобил описали получение и свойства нового класса неорганических силикатных пористых материалов. Данные материалы представляют собой твердые тела, состоящие из полимеризованного диоксида кремния, обладающие целым набором уникальных свойств. Наиболее изученным материалом из этого класса является мезопористый мезоструктурированный МСМ-41. Силикатный материал МСМ-41 имеет гексагональную структуру типа пчелиных сот, синтез которого протекает в щелочной среде, с использованием ПАВ цетилтриметиламмоний бромида. Толщина стенок между порами порядка 0,8-1 нм и диаметром пор около 3,7 нм. Удельная поверхность составляет около  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$  [2]. На рисунке 1 представлено строение силикатного материала МСМ-41:

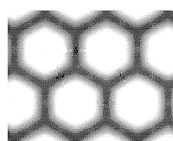


Рисунок 1. Карта электронной плотности материала МСМ-41

Позднее в 1998 году впервые было сообщено про диоксид кремния с большими, равномерными мезопорами, организованными в двумерную гексагональную структуру, синтез которого происходит в кислой среде с использованием структурирующего агента триблок сополимера P123:  $(C_2H_4O)_{20}(C_3H_4O)_{70}(C_2H_4O)_{20}$  [3]. Силикатный материал SBA-15 как и MCM-41 имеет гексагональную структуру типа пчелиных сот с толщиной стенок 2-3 нм и диаметр пор 5-10 нм, с удельной поверхностью около 800-850 м<sup>2</sup>/г. Первоначально предполагалось, что упорядоченный мезопористый материал, обозначаемый SBA-15, имеет несвязанные между собой поры. Однако, дальнейшие исследования показали, что в упорядоченном мезопористом SBA-15 на самом деле поры связаны между собой с помощью дополнительных пор (микро- и малых мезопор) – рисунок 2:

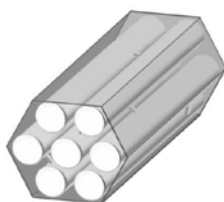


Рисунок 2. Структура SBA-15

SBA-15 обладает привлекательными структурными свойствами, такими как изменяемый размер пор, высокая степень структурного упорядочения, и хорошая гидротермальная стабильность. Кроме того, SBA-15 может быть легко синтезирован с использованием дешевых источников кремния, таких как силикат натрия, который делает этот синтез коммерчески выгодным. Благодаря своим привлекательным свойствам, SBA-15 вызывает большой интерес у исследователей [4,5].

Было решено использовать для синтеза мезоструктурированного углеродного материала в качестве исходного темплатамезоструктурированный силикат SBA-15, из-за наличия микропор между мезопорами последнего. Полученный материал был исследован методами газовой адсорбции и рентгеноструктурным анализом. Изотерма сорбции (десорбции) представлена на рисунке 3.

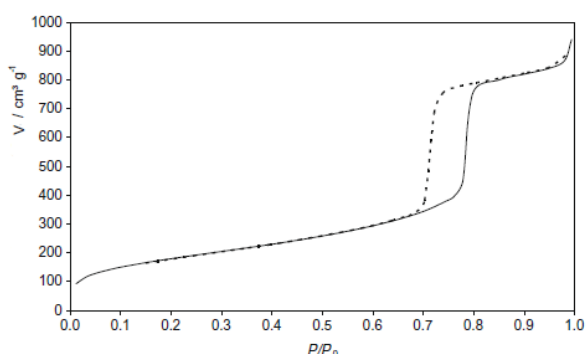


Рисунок 3. Изотерма сорбции (десорбции) SBA-15

Площадь поверхности полученного материала была определена по теории BET:

$$\frac{1}{v \left[ \left( \frac{p_0}{p} \right) - 1 \right]} = \frac{c - 1}{v_m c} \left( \frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{v_m c},$$

и составила 900 м<sup>2</sup>/г.

Также, в ходе исследования SBA-15 методом рентгеновской дифракции была получена рентгенограмма (рисунок 4):

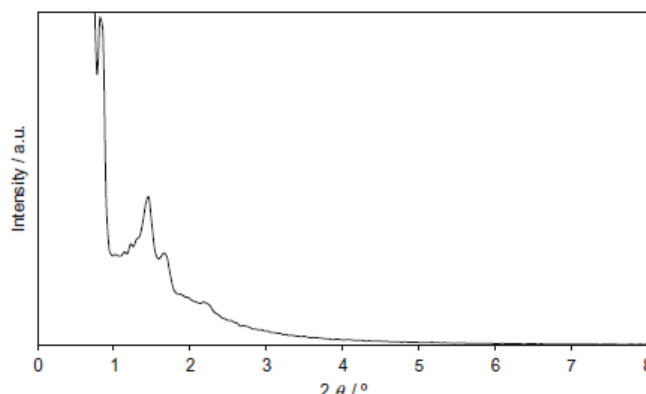


Рисунок 4. Дифрактограмма SBA-15

По закону Брегга-Вульфа были определены межплоскостные расстояния:  $2d \sin \theta = n\lambda$ , соответствующие D-расстояния: (100) = 10,76 нм, (110) = 6,04 нм, (200) = 5,32 нм и (210) = 3,97 нм. В результате работы был изучен синтез мезоструктурированных углеродных материалов, а именно углеродных обратных реплик на основе силикатной матрицы. Выяснено, что обратные реплики лучше всего получать, используя в качестве темплата SBA-15, т.к. его мезопоры соединены между собой микропорами, что является следствием прочности структуры реплики. Доказано, что на качество получаемой реплики влияет способ получаемого шаблона. Темплат SBA-15 следует синтезировать с использованием тетраэтилоксисилана в качестве источника кремния, вместо  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , это связано с тем, что ионы натрия резко уменьшают количество микропор, что в свою очередь приводит к непрочности и разрушению структуры реплики. Также присутствие натрия в целом уменьшает основные текстурные характеристики SBA-15, такие как размер и объем пор, удельная площадь.

#### Список литературы

- 1 Flodstrom, K. Mechanism of mesoporous silica formation. A time-resolved NMR and TEM study of silica-block copolymer aggregation / K. Flodstrom, H. Wennrstorm, V. Alfredsson // Langmuir. – 2004. – Vol.20, P. 680-688.
- 2 Steel, A.  $\text{N}^{14}$  NMR-study of surfactant mesophases in the synthesis of mesoporous silicates / A. Steel, S.W. Carr, M.W. Anderson // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1994. – Vol.13. – P. 1571-1572.
- 3 Kruk, M. Characterization of Regular and Plugged SBA-15 Silicas by Using Adsorption and Inverse Carbon Replication and Explanation of the Plug Formation Mechanism / M. Kruk, M. Jaroniec, S. H. Joo, R. Ryoo // J. Phys. Chem. – 2003. – Vol. 107, P.2205-2213.
- 4 Jun, S. Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure/ S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – Vol.122, P. 10712-10713.
- 5 Beck, J.S. A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates / J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schenker // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – Vol. 114. – P.10834-10843.



## ИЗУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА АИРА БОЛОТНОГО АСТРАХАНСКОЙ ОБЛАСТИ

Васюкова П.Е.,

научный руководитель: д-р хим. наук, профессор Ефремов А.А.,

*Сибирский федеральный университет*

Целебные свойства лекарственных растений объясняются тем, что в их листьях, стеблях, цветках или плодах содержатся витамины, вяжущие, пахучие и другие вещества, а также различные эфирные масла, обладающие лечебным и профилактическим действием. В наше время активно ведутся исследования компонентного состава лекарственных растений. Ароматические растения и эфирные масла использовались на протяжении тысячелетий в медицине, косметике и парфюмерии. В настоящее время, эфирные масла активно используются в лечебно – профилактических целях. Учитывая тот факт, что синтез и накопление отдельных классов биологически активных веществ в дикорастущих растениях в существенной мере определяется природно-климатическими условиями их произрастания, то исследователи обязаны изучать компонентный состав эфирных масел этих растений и определять основные области их применения в качестве лечебно-профилактических средств. Здесь же может быть и целый ряд научных задач, суть которых заключается в исследовании механизма синтеза отдельных классов соединений в самом сырье по мере его роста и развития, метаболизм отдельных соединений, в разработке методов идентификации и выделения отдельных соединений

В ходе дипломной работы был изучен компонентный состав эфирного масла аира болотного.

Аир болотный (*Asopus calamus*) - имеет многолетнюю историю применения в народной и научной медицине и является фармакопейным растением во многих странах мира. В настоящее время аир болотный является официальным растением во многих странах, в том числе в Российской Федерации, и внесен в Государственный реестр лекарственных средств

подавляющее большинство эфирных масел получают дистилляционными методами. Дистилляционные методы включают простую дистилляцию (гидродистилляция), дистилляцию с паром (пародистилляция) и гибридное сочетание – гидропародистилляцию. Эфирное масло получено методом исчерпывающей гидропародистилляции. Для проведения процесса гидропародистилляции использовали установку, состоящую из цельнометаллического перегонного куба объемом 25 литров, снабженного насадкой Клевенджера для сбора отгоняющегося эфирного масла.

Для изучения состава эфирного масла применяли метод хромато-масс-спектрометрии с использованием газового хроматографа Agilent Technologies 7890 А с квадрупольным масс-спектрометром MSD 5975 С в качестве детектора. Анализируемый продукт (эфирное масло) объемом 10 мкл растворяли в 600 мкл n-гексана, добавляли 100 мкл гексанового раствора смеси, содержащей равные весовые количества нормальных углеводородов от C<sub>10</sub> до C<sub>24</sub> суммарной концентрации 0,1% масс. Анализ вели на кварцевой капиллярной колонке HP-5ms длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм, неподвижной фазой служил 5%-дифенил-95%-диметилсилоксан, толщина пленки неподвижной фазы 0,25 мкм. Использовали следующий температурный режим хроматографирования: начальная температура колонки 50°C (2 мин) – 50 - 240°C (40/мин) – 240-280 оС (200/мин) – 280°C в течение





10 минут. Температура испарителя 280оС, температура ионизационной камеры – 170оС, энергия ионизации – 70 эВ [1].

Идентификацию отдельных компонентов проводили сравнением времен удерживания и полных масс-спектров с соответствующими данными компонентов эталонных масел и чистых соединений, а также с данными библиотеки масс-спектрометрических данных Wiley 275 (275000 масс-спектров), а также по атласам масс-спектров и по линейным индексам удерживания и электронной библиотеки А.В.Ткачева.

Известно, что природно-климатические условия произрастания растений могут определять не только количество отдельных классов химических соединений, но и накапливать различные вещества, ранее не обнаруживавшиеся в данном виде.

Эфирное масло айра болотного исследовали в разных странах [2, 3, 4, 5]. В связи с этим представляло интерес сравнить содержание основных компонентов эфирного масла айра болотного произрастающего на территории Астраханской области и в других городах и странах (таблица 2).

Из таблицы 1 видно, что основными компонентами эфирного масла айра болотного, произрастающего на территории Астраханской области, являются гумулен (2,28 %), шуобунон (2,7%), изошуобунон (3,02%) Е-изоэлемecin (76,91%), Z-азарон (2,31%).

Таблица 2. Основные компоненты эфирного масла корня айра болотного различного происхождения

№	RI	Компонент	Содержание, % от суммы			
			Турция	Индия	Китай	Красноярск
1	801	n-Октан	-	-	-	-
2	900	n-Нонан	-	t	-	-
3	935	α-Пинен	-	-	0.3	1.9
4	975	β-Пинен	20.9	-	-	0.5
5	1001	n-Декан	-	t	-	-
6	1026	β-Фелландрен	-	-	-	-
7	1030	Лимонен	0.1	-	0.1	1.4
8	1033	α -Терпинол	0.6	0.4	0.7	0.4
9	1040	(Z)-β-Оцимен	1.9	0.1	-	-
1	1091	Линалилацетат	-	0.2	-	-
11	1095	Линалоол	1.0	0.1	1.3	1.4
12	1143	Камфора	5.1	-	5.9	7.6
13	1162	Борнеол	0.1	-	-	0.4
14	1191	α -Терпинеол	-	-	-	0.3
15	1177	Линалилпропионат	-	0.1	-	-
16	1226	Цитронеллол	-	-	-	-
17	1254	β-Кубебен	-	-	-	-
18	1261	Метилцитронеллат	-	-	-	-
19	1287	Борнилацетат	-	-	-	0.7
20	1341	(Z)-Метилизовгенол	-	0.6	-	25.28
21	1382		-	0.3	0.1	-
22	1389	δ-Элемен	0.1	-	-	-



23	1396	Геранилацетат	-	-	-	4.0
24	1410	Бензил-3-метил-бутират	0.2	-	-	0.7
25	1417	$\beta$ -Элемен	1.7	-	-	-
26	1418	1,7-ди-эпи- $\beta$ -Цедрен	1.1	-	-	-
27	1428	$\beta$ -Цедрен	-	0.1	0.2	0.5
28	1430	$\alpha$ -Куркумен	-	0.2	0.5	-
29	1433	$\beta$ -Кариофиллен	-	0.4	0.3	-
30	1443	$\alpha$ -Мууролен	1.3	0.4	0.8	-
31	1444	$\beta$ -Гуринен	-	0.1	-	-
32	1444	(Z)- $\alpha$ -Бисаболен	-	-	-	2.8
33	1453	$\beta$ -(Z)-Фарнезен	2.2	-	-	-
34	1478	Презизаен	6.6	-	-	25.19
35	1479	$\alpha$ -Гумулен	-	1.2	-	-
36	1498	cis- $\beta$ -Гуанен	4.9	-	13.0	-

t-следовые количества (<0.1)

Таким образом, можно сделать вывод, что ареал произрастания аира болотного влияет на компонентный состав его эфирного масла, в связи с различием климатических и других условий.

#### Список литературы

1. Ткачев, А. В. Исследование летучих веществ растений / А. В. Ткачев. – Новосибирск: Офсет, 2008. – 969 с.
2. Özcan M., Akgül A., Chalchat J. C. Volatile constituents of the essential oil of *Acorus calamus* L. grown in Konya province (Turkey) // *Journal of Essential Oil Research*. – 2002. – Т. 14. – №. 5. – С. 366-368.
3. Venskutonis P. R., Dagilyte A. Composition of essential oil of sweet flag (*Acorus calamus* L.) leaves at different growing phases // *Journal of Essential Oil Research*. – 2003. – Т. 15. – №. 5. – С. 313-318.
4. Raina V. K., Srivastava S. K., Syamasunder K. V. Essential oil composition of *Acorus calamus* L. from the lower region of the Himalayas // *Flavour and fragrance Journal*. – 2003. – Т. 18. – №. 1. – С. 18-20.
5. Ефремов А.А. Изменения компонентного состава и физико-химических показателей эфирного масла корневищ *Acorus calamus* (Araceae) в зависимости от продолжительности его выделения / А.А. Ефремов, И.Д. Зыкова, М.В. Дрожжина // *Раст. Ресурсы*. – 2011. – № 1. – С. 118–123.





## ПРОСПЕКТ СВОБОДНЫЙ-2015

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ СТУДЕНТОВ, АСПИРАНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

Красноярск, Сибирский федеральный университет, 15-25 апреля 2015 г.



## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРОШКА ОКСИДА ЦИНКА

**Водопьянов Е.М.**

**научный руководитель канд. техн. наук Ивашутенко А.С.**

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования Национальный исследовательский Томский политехнический  
университет*

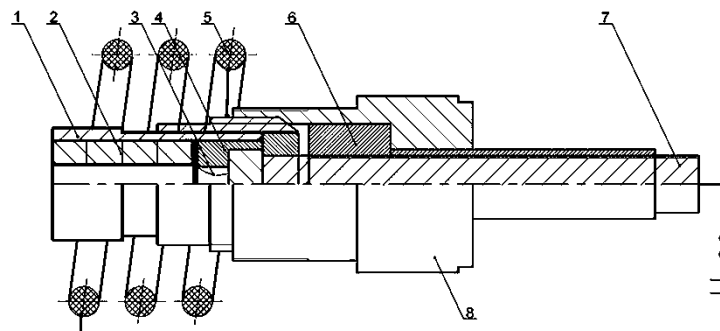
В последние десятилетия наблюдается большой интерес в исследовании оксида цинка (ZnO). Это уникальный функциональный материал с высокой подвижностью электронов, высокотемпературной проводимостью, большой шириной запрещенной зоны (3,37 эВ) и энергией связи экситонов (60мэВ), обладающий полупроводниковыми, пьезоэлектрическими, ферроэлектрическими и ферромагнитными свойствами, которые позволяют использовать его для широкого спектра устройств. Оптические и электрические свойства находят применения в таких устройствах как солнечные батареи, фотодетекторы, лазерные диоды, светодиоды, датчики загазованности, биосенсоры, нелинейные ограничители перенапряжения, тонкопленочные транзисторы и др. Антибактериальные, и дезинфицирующие свойства, биосовместимость, а также способность к отражению ультрафиолетового излучения находят применение в текстильной и полимерной промышленности, парфюмерии, косметике, медицине [1-4].

С другой стороны, оксид цинка привлекает внимание своей способностью принимать различные формы наноструктур: нанопроволоки, наноленты, нанокольца, нанорешетки, наносферы, нановолокна, нано-тетраподы и гетероструктуры, которые представляют интерес для широкого круга применений [5].

Особый интерес для повышения надежности и качества энергосбережения представляет использование нанопорошка оксида цинка в качестве основного материала для изготовления варисторов для защиты от перенапряжения в электрических схемах. Основной причиной использования нанопорошков является то, что с помощью наноструктурирования удается получить варисторы как с очень маленьким пороговым напряжением 100 В/мм, так и с очень большим 3000 В/мм, путем управления ростом зерен, а, следовательно, и количеством границ зерен. Также, немаловажным фактором использования наноструктур является то, что для спекания частиц малого размера требуется меньшая температура, что влечет за собой экономическую выгоду

Ультрадисперсный порошок оксида цинка был получен универсальным плазмодинамическим методом в сверхзвуковой струе электроразрядной плазмы. Струя генерируется импульсным (до  $10^{-4}$  с), сильноточным ( $10^5$  А), коаксиальным магнитоплазменным ускорителем (КМПУ) [6], конструкция которого представлена на рис.1.

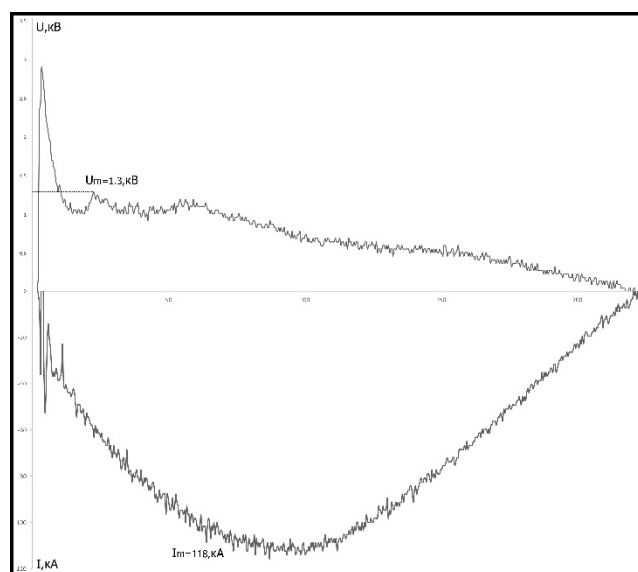




*Рис. 1. Конструкция КМПУ: 1-электрод-ствол; 2-цинковые диски; 3-электровзрывающиеся проводники; 4,6-изоляторы центрального электрода; 5-соленоид; 7-центральный электрод, 8-корпус*

Ствол ускорителя представляет собой внешний титановый электрод-ствол с цинковыми дисками внутри, диаметр ускорительного канала составляет 9мм, а длина 190мм. Плазменный выстрел осуществляется в герметичную камеру-реактор заполненную кислородом (0,5 атм.) и воздухом (0,5 атм.).

Электрическое питание ускорителя осуществлялось с помощью ёмкостного накопителя энергии ( $C=3,6$  мФ,  $U=3,8$  кВ). Осциллограммы рабочего тока  $i(t)$  и напряжения  $u(t)$  приведены на рис.2. В течении всего рабочего цикла происходит электроэрозийная наработка цинка с поверхности ускорительного канала. Материал поступает в плазму разряда и вылетает сверхзвуковой струей в камеру, где взаимодействует с кислородом и образует ультрадисперсный порошок оксида цинка.



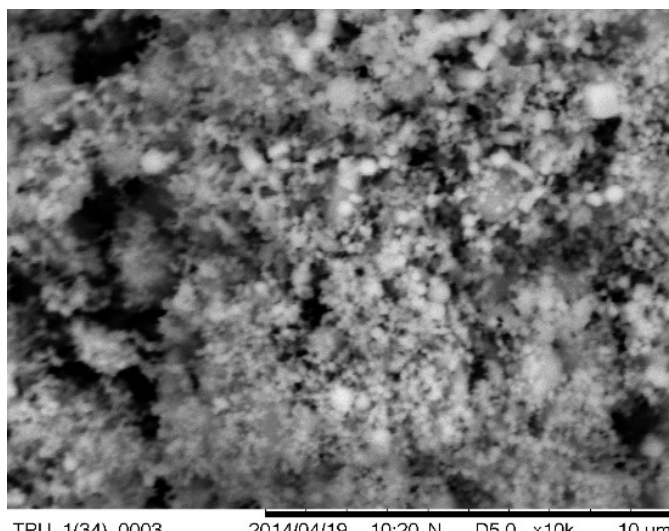
*Рис.2. Осциллограммы тока и напряжения на электродах КМПУ*

Регистрация протекания процесса синтеза ультрадисперсного оксида цинка осуществлялась через смотровое окно в камере-реакторе с помощью сверхвысокоскоростной камеры Photron FASTCAM SA1.1.

Сбор порошка происходит спустя некоторое время после окончательного осаждения частиц на стенки реактора. Массовый выход материала составил 9.5 г.

Для исследования фазового состава продукта он был подвергнут исследованию на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000S. Анализ был проведен с помощью программного пакета PowderCell 2.4 и базы структурных данных PDF4+. В соответствии с полученными данными, порошок более чем на 99.9% состоит из фазы оксида цинка, что свидетельствует о правильности выбора энергетических параметров опыта и подтверждает изначальное предположение о возможности синтеза данной фазы.

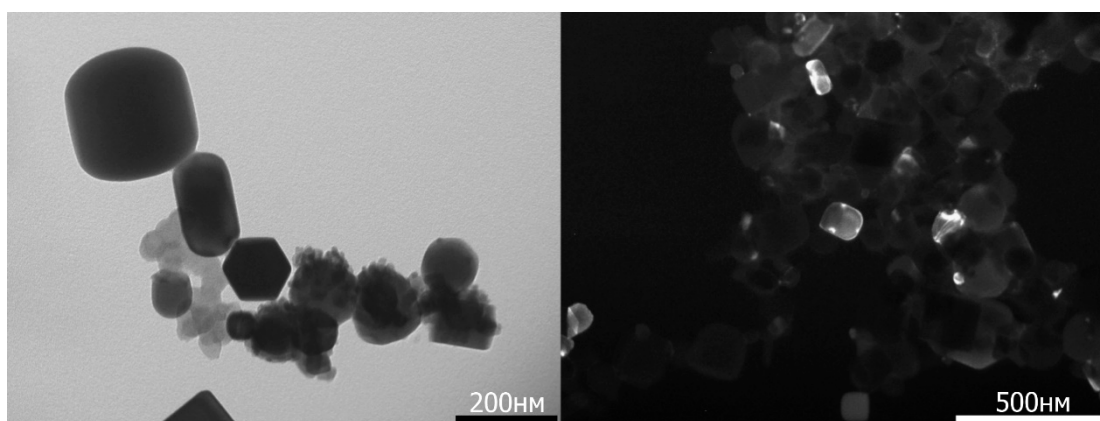
Также образец подвергся и микроструктурному анализу. На рис. 3 приведен растровый микроэлектронный снимок порошкообразного продукта динамического синтеза в рассматриваемой системе.



*Рис. 3. Микроэлектронный снимок скопления ультрадисперсных объектов в составе продукта динамического синтеза оксида цинка*

Для подтверждения результатов рентгеновской дифрактометрии был произведен анализ просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) с помощью микроскопа Phillips CM-12.

На рис. 4. представлены светлопольный и темнопольный снимки полученного вещества, на которых прекрасно представлена гексагональная структура монокристаллического оксида цинка. Как видно, большую часть продукта составляют объекты размерами около 200нм.



*Рис. 4. ТЕМ-снимки оксида цинка светлопольный(слева), темнопольный (справа)*

Основываясь на результатах проведенной работы можно сделать вывод о возможности применения метода плазмодинамического синтеза для получения монокристаллического ультрадисперсного порошкового оксида цинка с кристаллической структурой - гексагональная сингония

#### Список литературы

1. Ozgur U., Hofstetter D., Morkoc H. ZnO devices and applications: a review of current status and future prospects //Proceedings of the IEEE. – 2010. – Т. 98. – №. 7. – С. 1255-1268.
2. Kuo C. L. et al. Synthesis of zinc oxide nanocrystalline powders for cosmetic applications //Ceramics International. – 2010. – Т. 36. – №. 2. – С. 693-698.3.
3. Renganathan B. et al. NanocrystallineZnO coated fiber optic sensor for ammonia gas detection //optics & laser technology. – 2011. – Т. 43. – №. 8. – С. 1398-1404.
4. Beek W. J. E., Wienk M. M., Janssen R. A. J. Efficient hybrid solar cells from zinc oxide nanoparticles and a conjugated polymer //Advanced Materials. – 2004. – Т. 16. – №. 12. – С. 1009-1013.
5. Djurišić A. B. et al. ZnO nanostructures: growth, properties and applications //Journal of Materials Chemistry. – 2012. – Т. 22. – №. 14. – С. 6526-6535.
6. А. Патент РФ № 2431947 Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель / Сивков А.А., Пак А.Я. Приоритет от 30.04.2010.





## РАСЧЕТ СПРАВЕДЛИВОЙ ЦЕНЫ ДЛЯ МОДЕЛИ (B,S)-РЫНКА С ДИВИДЕНДАМИ

Галицына Е.Н.

научный руководитель: доцент Данилова Н.В.

*Институт математики, механики и компьютерных наук им.И.И.Воровича  
г.Ростов-на-Дону, Россия*

В работе приводится алгоритм расчета справедливой цены для Европейского Call-опциона с финансовым обязательством:

$$f_N = (S_N - K)^+ = \begin{cases} S_N - K, & \text{если } S_N > K \\ 0, & \text{если } S_N \leq K \end{cases}$$

В результате находится капитал портфеля с дивидендами. Расчёты задаются с помощью рекуррентных формул в непрерывном и дискретном времени.

Рассмотрим портфель с дивидендами в случае дискретного времени:

$$\Delta \left( \frac{X_n}{B_n} \right) = \gamma_n \left( \Delta \left( \frac{S_n}{B_n} \right) + \frac{\Delta D_n}{B_n} \right), \quad n = 1, 2, \dots, N.$$

$$\Delta D_n = c S_{n-1}, \quad c \equiv \text{const}$$

Модель (B,S) – рынка в случае дискретного времени выглядит следующим образом:

$$\begin{cases} S_n = S_{n-1} (1 + \mu_n + \delta_n \varepsilon_n) \\ B_n = B_{n-1} (1 + r_n) \end{cases}$$

Процесс  $(S_n)_{n=0}^N$  описывает стоимость акции, процесс  $(B_n)_{n=0}^N$  описывает величину банковского счёта. Значения  $S_0, B_0$  известны. Источником случайности является последовательность независимых случайных величин  $(\varepsilon_n)_{n=0}^N$  таких, что  $\varepsilon_n \in \{-1, 1\}$ . Рассматривается естественная фильтрация  $F_0 = \{\emptyset, \Omega\}, F_n = \sigma(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_n)$ .  
Параметры модели:  $r_n$  – процентная ставка,  $\delta_n > 0$  волатильность,  $\mu_n$  – снос.

Мартингальная мера для портфеля с дивидендами имеет следующий вид:

$$p(\varepsilon_n = 1) = p = \frac{r_n - \mu_n - c(1 + \mu_n)}{2\delta_n(1 + c)} + \frac{1}{2}$$

$$p(\varepsilon_n = -1) = 1 - p = q = \frac{1}{2} - \frac{r_n - \mu_n - c(1 + \mu_n)}{2\delta_n(1 + c)}$$

Ограничения на параметры:

$$\max\left(-\delta_n + \frac{r_n - c}{1 + c}, \delta_n - 1\right) < \mu_n < \delta_n + \frac{r_n - c}{1 + c}$$

$p$  – такая мера, относительно которой процесс  $\left(\frac{X_n}{B_n}\right)_{n=1}^N$  является мартингалом.

Задача для расчёта справедливой цены  $X_0$  имеет следующий вид:

$$\begin{cases} \min_{\gamma} X_0 \\ \Delta \left( \frac{X_n}{B_n} \right) = \gamma_n \left( \Delta \left( \frac{X_n}{B_n} \right) + c \frac{S_n}{B_n} \right) \\ X_N \geq f_N \end{cases}$$

Формула для решения:



$$X_N = f_N = g_{n-1}(S_n)$$

$$X_{n-1} = g_{n-1}(S_{n-1}) = \frac{1}{1+r_n} \{g_n(S_{n-1}(1+\mu_n+\delta_n))p + g_n(S_{n-1}(1+\mu_n-\delta_n))q\}$$

Аналогично рассмотрим модель (B,S) – рынка в случае непрерывного времени:

$$\begin{cases} dS_t = S_t(\tilde{\mu}dt + \tilde{\delta}dW_t) \\ dB_t = B_t(\tilde{r}dt) \end{cases} \quad t \in [0, T]$$

Балансовое приращение имеет вид:

$$\begin{cases} \min_{\gamma} X_0 \\ d\left(\frac{X_t}{B_t}\right) = \gamma_t \left(d\left(\frac{X_t}{B_t}\right) + \tilde{c} \frac{S_t}{B_t} dt\right) \\ X_T \geq f_T \end{cases}$$

Зависимость параметров дискретного и непрерывного времени выглядит следующим образом:  $\mu = \tilde{\mu}h, r = \tilde{r}h, c = \tilde{c}h, \delta = \tilde{\delta}\sqrt{h}$

$$\text{Где } h = \frac{T}{N}.$$

Формула для решения задачи имеет следующий вид:

$$X_0 = S_0 \exp(-\tilde{\delta}T) \Phi \left( \frac{\ln\left(\frac{S_0}{K}\right) + T\left(r - \tilde{c} + \frac{\tilde{\delta}^2}{2}\right)}{\tilde{\delta}\sqrt{T}} \right) - K \exp(-\tilde{r}T) \Phi \left( \frac{\ln\left(\frac{S_0}{K}\right) + T\left(r - \tilde{c} - \frac{\tilde{\delta}^2}{2}\right)}{\tilde{\delta}\sqrt{T}} \right)$$

$$\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x e^{-\frac{t^2}{2}} dt \text{ - это функция Лапласа.}$$

Пусть  $M_1 < M_2$ . Введем два барьера  $M_1, M_2$  такие, что:  $\overline{M_1}(ih) = M_1 \exp(dih)$   
 $\overline{M_2}(ih) = M_2 \exp(dih)$

Тогда параметры модели вычисляются следующим образом:

$$\begin{aligned} r_i &= \hat{r}_1 I_{\{S_{i-1} < \overline{M_1}((i-1)h)\}} + \hat{r}_2 I_{\{\overline{M_1}((i-1)h) < S_{i-1} < \overline{M_2}((i-1)h)\}} + \hat{r}_3 I_{\{S_{i-1} \geq \overline{M_2}((i-1)h)\}} \\ \mu_i &= \hat{\mu}_1 I_{\{S_{i-1} < \overline{M_1}((i-1)h)\}} + \hat{\mu}_2 I_{\{\overline{M_1}((i-1)h) < S_{i-1} < \overline{M_2}((i-1)h)\}} + \hat{\mu}_3 I_{\{S_{i-1} \geq \overline{M_2}((i-1)h)\}} \\ \delta_i &= \hat{\delta}_1 I_{\{S_{i-1} < \overline{M_1}((i-1)h)\}} + \hat{\delta}_2 I_{\{\overline{M_1}((i-1)h) < S_{i-1} < \overline{M_2}((i-1)h)\}} + \hat{\delta}_3 I_{\{S_{i-1} \geq \overline{M_2}((i-1)h)\}} \end{aligned}$$

Пусть задано следующее разбиение:  $0 = T_0 < T_1 < \dots < T_N = T$ .

Формула для решения имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} V(x, t) &= \exp(-\tilde{r}(T-t)) \times \\ &\times Ef \left( x \exp \left( \left( \tilde{r} - \frac{\tilde{\sigma}^2}{2} \right) (T-t) - \sum_{i=1}^N \frac{g(S_{T_{i-1}})}{S_{T_{i-1}}} (T_i - T_{i-1}) + \tilde{\sigma} \sqrt{T-t} \xi \right) \right) \end{aligned}$$

где  $x = S_0, t = 0, g(S_{i-1}) = \Delta x^\alpha, \alpha \in [0, 1], \xi \sim (0, 1)$ .



Рассмотрим реализацию метода вычисления справедливой цены европейского опциона-колл для модели с дивидендами.

Для исходных данных  $T := 1$ ;  $K := 6$ ;  $S_0 := 6$ ;  $\delta := 0.1e-1$ ;  $r := 0.5$ ;  $N := 10$

$c$	$X_0^d$	$X_0^c$
0	0.391	0.391
0.005	0.376	0.374
0.01	0.362	0.361
0.015	0.347	0.345
0.02	0.332	0.331
0.025	0.318	0.319
0.03	0.304	0.302
0.035	0.291	0.29
0.04	0.276	0.275

Таблица 1. Зависимость справедливой цены от параметра  $c$

Поведение справедливой цены убывает с ростом  $c$  - это вполне реалистично, так как от дивидендов мы получаем прибыль, поэтому можем позволить себе иметь меньшую справедливую цену. Если портфель самофинансируемый, то есть дивидендов нет, то мы от них прибыли не получаем, следовательно нам необходимо платить большую справедливую цену. В таблице 1. представлена зависимость справедливой цены от  $c$ , хорошо видно, что при  $c = 0$  у нас самая большая справедливая цена, которая совпадает со справедливой ценой самофинансируемого портфеля. При увеличении  $c$  видно, что справедливая цена уменьшается. В таблице 1 получены данные при расчете справедливой цены в непрерывном ( $X_0^c$ ) и дискретном времени ( $X_0^d$ ).

Рассмотрим пример с участием двух барьеров. Пусть  $r_1 = 0.1, \sigma_1 = 0.001, r_2 = 0.11, \Delta := 1, \sigma_2 = 0.002, r_3 = 0.13, \sigma_3 = 0.003, N = 5, S_0 = 6, T = 1, t = 0$

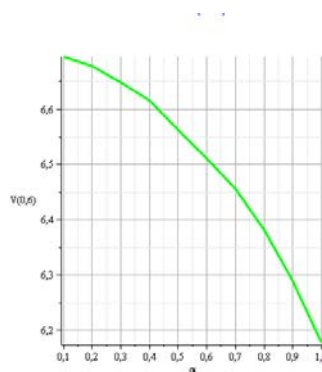


Рис.1. График зависимости справедливой цены от  $\alpha$ .

При значении  $\alpha = 0$  значение справедливой цены, совпадает со значением справедливой цены вычисленной в дискретном времени при одинаковых параметрах.

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГИДРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛУТОНИЯ (IV)

Ганусова М. К.\*

научный руководитель канд. хим. наук Шор Е. А.\*\*

\*Сибирский федеральный университет

\*\*Институт химии и химической технологии СО РАН

Исследования поведения ионов актиноидов в водной среде предоставляют информацию, лежащую в основе понимания более сложных процессов, таких, как мобильность и миграция актиноидов в водоносном слое почвы, связанных с задачами разделения и утилизации радиоактивных отходов. Актиноиды являются основными компонентами радиоактивных отходов и характеризуются длительным периодом полураспада. При дефиците кислорода в сильных восстановительных условиях, которые ожидаются в глубоких геологических резервуарах, доминирующими формами нахождения таких актиноидов, как уран, нептуний и плутоний, в водных растворах являются четырехвалентные ионы U(IV), Np(IV) и Pu(IV) [1]. Из-за высокого эффективного заряда тетравалентные ионы актиноидов показывают сильную склонность к гидратации в водных растворах при низком значении pH.

Для экспериментального изучения состава и структуры первой координационной оболочки катионов U(IV), Np(IV) и Pu(IV) используются в основном методы EXAFS, XANES спектроскопии и методы, основанные на рассеянии рентгеновских лучей, такие как LAXS и WAXS. Согласно данным различных экспериментов катион U(IV) может иметь от 8 до 12.6 молекул воды в первой координационной сфере и расстояние U-O в интервале 241-243 пм. Аквакомплекс Np(IV) характеризуется близкими к иону U(IV) координационными числами 8.7-11.2, но более короткими расстояниями Np-O, 237-241 пм. По сравнению с аквакомплексами U(IV) и Np(IV) комплексы плутония Pu(IV) гораздо менее изучены. Согласно единичным работам [2, 3, 4] расстояние Pu-O составляет  $239 \pm 2$  пм. Данное значение было получено на основе данных экспериментов рассеяния рентгеновских лучей, которые, в свою очередь дают координационное число равно 8 [2].

Наряду с экспериментальными методами для определения состава и структуры координационной оболочки ионов актиноидов используются теоретические методы моделирования. Теоретические расчеты способны не только помочь в определении координационного числа, но и пролить свет на конфигурации лигандов в первой и последующих координационных оболочках катионных комплексов актиноидов. Основным инструментом при моделировании тяжелых элементов, к которым относятся и комплексы актиноидов, является метод функционала плотности (ФП).

В работах [3,4] были рассчитаны аквакомплексы Pu(IV) с 8 молекулами воды в первой гидратной оболочке. Расчеты показали, что длина связи Pu-OH<sub>2</sub> при моделировании в условиях вакуума составила 242 пм, тогда как близкое к экспериментальному значение 239 пм было получено при учете влияния растворителя в рамках сольватационной модели поляризуемого континуума.

Несмотря на то, что экспериментальные данные о координационном числе молекул воды свидетельствуют о присутствии 8 молекул в комплексе иона Pu(IV), предположение о наличии большего количества молекул воды, связанной непосредственно с ионом Pu(IV), не стоит отвергать.



Поэтому, целью нашей работы было предположить структуру гидратных комплексов плутония (IV) с 8, 9 и 10 молекулами воды в первой гидратной оболочке иона Pu(IV) в газовой сфере и водном растворе.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- рассчитать геометрические параметры (длины связей) комплексов  $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{4+}$ , где  $n=8-10$ , с различной симметрией в газовой фазе (в условиях вакуума);
- смоделировать влияние растворителя (воды) на геометрические параметры комплексов  $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{4+}$  ( $n=8-10$ ).

### Детали расчетов

Все расчеты проводились методом ФП с использованием схемы LCGTO-FF-DF (Linear Combination of Gaussian-type Orbitals Fitting-Functions Density Functional), реализованной в пакете программ ПараГаусс. Для учета скалярно-релятивистских поправок была использована процедура Дугласа-Кролла-Гесса. Все расчеты выполнялись методом ФП с использованием нелокального обменно-корреляционного функционала BP86. Для атомов легких элементов использовались контрактированные базисные наборы гауссова типа:  $(6s1p) \rightarrow [4s1p]$  для H,  $(9s5p1d) \rightarrow [5s4p1d]$  для O. Для атома плутония использовался базисный набор  $(24s, 19p, 16d, 11f) \rightarrow [10s, 7p, 7d, 4f]$ .

Эффекты сольватации были учтены по модели поляризуемого континуума C-PCM (Polarizable Continuum Model) [5].

### Результаты и обсуждение

Расчитанные параметры комплексов  $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{4+}$  ( $n=8-10$ ) представлены в Таблице 1. Для комплексов  $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  были рассмотрены два изомера с симметриями  $D_{4d}$  (искаженная четырехугольная призма) и  $D_{2d}$ . Для аквакомплексов с 9 молекулами воды были смоделированы два изомера с симметриями  $C_{2v}$  и  $D_{3h}$ . Единственный изомер с симметрией  $C_{2v}$  был рассмотрен для комплекса  $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ . Затем для всех комплексов были проведены оптимизации структуры без ограничений на симметрию (симметрия  $C_1$ ).

Расчеты показали, что, несмотря на небольшие отличия в относительной стабильности (в большинстве случаев до 20 кДж/моль), различные изомеры комплексов  $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  и  $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  имеют идентичные длины связей Pu-OH<sub>2</sub> в пределах 1 пм. Оптимизация структуры комплексов без ограничений по симметрии приводит к сокращению расстояния Pu-OH<sub>2</sub> с 245-246 пм до 242 пм для комплекса  $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  и с 250 пм до 246 пм для комплекса  $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ . Учет влияния растворителя (воды) вызывает дальнейшее сокращение длины связи Pu-OH<sub>2</sub> до 238 пм и 242 пм для комплексов с 8 и 9 молекулами воды, соответственно. Рассчитанное значение средней длины связи Pu-OH<sub>2</sub> – 237 пм для комплекса  $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  является нижним пределом интервала значений, определенных по данным эксперимента  $239 \pm 2$  пм. Средняя длина связи Pu-OH<sub>2</sub> = 242 пм, рассчитанная для комплекса  $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ , совпадает с верхним пределом экспериментального интервала значений, определенного для октоаквакомплекса плутония (IV). С учетом ошибки при определении координационного числа для комплексов плутония (IV) существование в растворе аквакомплекса с 9 молекулами воды не исключается.

Расчеты в симметрии  $C_{2v}$  показали, что добавление 10-ой молекулы воды в первую гидратную оболочку комплекса иона Pu(IV) приводит к выталкиванию одной или двух молекул воды во вторую гидратную сферу. Образование устойчивого комплекса  $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  со средней длиной связи Pu-OH<sub>2</sub> 252 пм обнаружено без использования ограничений по симметрии при оптимизации структуры комплекса.



Таким образом, существование комплекса с 10 молекулами воды в первой гидратной сфере иона плутоний (IV) маловероятно.

Таблица 1. Рассчитанные относительные энергии (в кДж/моль) и длины связей Pu-OH<sub>2</sub> (в пм.) в комплексах [Pu(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>4+</sup> (n=8-10) в газовой фазе и с учетом растворителя.

К. ч.	фаза	симметрия	Pu-OH <sub>2</sub>		Относительная энергия
			Длины связей	Среднее значение	
8	газ	D <sub>2d</sub>	241.7 (4), 249.5 (4)	245.6	98.6
		D <sub>2d</sub> → C <sub>1</sub>	242.5, 243.2, 242.4, 242.5, 242.5, 242.4, 243.0, 242.1	242.6	0.0
		D <sub>4d</sub>	244.9 (8)	244.9	74.9
		D <sub>4d</sub> → C <sub>1</sub>	242.5, 242.6, 243.2, 243.0, 242.5, 242.1, 242.4, 242.4	242.6	0.0
8	вода	D <sub>2d</sub>	240.7 (4), 239.1 (4)	239.9	85.3
		D <sub>2d</sub> → C <sub>1</sub>	236.5, 237.2, 238.8, 239.1, 241.9, 242.9, 243.3, 245.1	240.6	11.2
		D <sub>4d</sub>	237.1 (8)	237.1	11.7
		D <sub>4d</sub> → C <sub>1</sub>	235.1, 239.8, 240.6, 240.7, 244.4	237.6	0.0
9	Газ	C <sub>2v</sub>	249.1 (5), 250.0 (2), 251.1 (2)	249.7	91.0
		C <sub>2v</sub> → C <sub>1</sub>	248.9, 251.0, 244.5, 243.6, 245.7, 250.7, 244.5, 243.8, 245.1	246.4	0.0
		D <sub>3h</sub>	246.1 (4), 252.2 (5)	249.5	71.6
		D <sub>3h</sub> → C <sub>1</sub>	243.8, 244.2, 245.4, 251.9, 244.3, 245.1, 244.4, 249.7, 249.3	246.4	0.0
9	вода	C <sub>2v</sub>	244.7 (4), 235.8 (1), 266.2 (2), 240.3 (2)	247.5	61.3
		C <sub>2v</sub> → C <sub>1</sub>	236.6, 239.5, 243.0, 244.3, 244.8, 245.9, 248.1, 254.7, 256.8	245.9	0.0
		D <sub>3h</sub>	237.3 (3), 244.8 (6)	242.3	47.6
		D <sub>3h</sub> → C <sub>1</sub>	237.0, 237.1, 239.8, 242.2, 242.3, 243.2, 244.1, 246.3, 247.3	242.2	0.0
10	Газ	C <sub>2v</sub>	252.5 (2), 256.1 (4), 239.2 (1), 204.0 (1), 419.0 (2)	281.1	
	вода	C <sub>2v</sub> → C <sub>1</sub>	250.9 (4), 231.9 (1), 258.0 (2), 269.6 (2), 238.5 (1)	252.9	0.0
		C <sub>2v</sub>	412.1, 241.1, 238.2, 241.8, 249.1, 253.7, 244.9, 243.2, 243.9, 254.8	262.3	99.6

Экспериментальное значение  $r(\text{Pu-OH}_2) = 239 \pm 2$  пм для комплекса [Pu(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]<sup>4+</sup>.

### Выводы

1. Согласно расчетам ион Pu(IV) может образовывать устойчивые комплексы с 8 и 9 молекулами воды в первой гидратной оболочке. Средние расстояния Pu-OH<sub>2</sub> составили 238 и 242 пм для комплексов [Pu(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]<sup>4+</sup> и [Pu(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>4+</sup> соответственно, что является нижней и верхней границами экспериментально определенного интервала длин связей Pu-O, 237-241 пм.

2. Нами обнаружено образование устойчивого комплекса [Pu(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>]<sup>4+</sup> со средней длиной связи Pu-OH<sub>2</sub> 252 пм без использования ограничений по симметрии. Расчеты с использованием ограничения по симметрии C<sub>2v</sub> при оптимизации структуры комплекса показали, что добавление 10-ой молекулы воды в первую гидратную



оболочку комплекса иона Pu(IV) приводит к выталкиванию одной или двух молекул воды во вторую гидратную сферу.

3. Как и ожидалось, учет влияния растворителя приводит к сокращению длины связи Pu-O на 2-8 пм.

#### Список литературы

1. Knope, K.E. Solution and Solid-State Structural Chemistry of Actinide Hydrates and Their Hydrolysis and Condensation Products/ K. E. Knope, L. Soderholm// Chemical Reviews -2013. - Vol. 113. – P. 944-994.

2. Horowitz, S. E. Strong correlations in actinide redox reactions/ S. E. Horowitz, J. B. Marston// The Journal of Chemical Physics.- 2011.- Vol. 134. – P. 14110 – 14119.

3. Allen P. G. Characterization of Aqueous Plutonium(IV) Nitrate Complexes by Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy/ P. G. Allen, D. K. Veirs, S. D. Conradson, C. A. Smith, S. F. Marsh// Inorganic Chemistry.- 1996.- Vol. 35, № 10.- P. 2841-2845.

4. Conradson, S. D. Higher Order Speciation Effects on Plutonium L3 X-ray Absorption Near Edge Spectra/ S. D. Conradson, K. D. Abney, B D. Begg, E. D. Brady etc.// Inorganic Chemistry.- 2004.- Vol. 43, № 1.- P. 116-131.

5. Barone, V. Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model/ V. Barone, M. Cossi// The Journal of Physical Chemistry C.- 1998.- Vol. 102.- P. 1995-2001.



## ПОЛУЧЕНИЕ АМИНОКИСЛОТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СУЛЬФАТИРОВАННОГО АРАБИНОГАЛАКТАНА

Глуцкая К.В., Казаченко А.С.

научный руководитель канд. хим. наук, доцент Васильева Н.Ю

*Сибирский Федеральный Университет*

Производные аминокислот входят в состав лекарственных препаратов, предназначенных для лечения разнообразных заболеваний [1].

В этой связи большой интерес представляют полисахарид-аминокислотные производные, в которых аминокислота присоединена к полимеру разными типами химической связи. Химическая фиксация лекарственных субстанций на полисахаридной матрице позволяет создавать препараты пролонгированного действия с низкой токсичностью и необходимым балансом липофильно-гидрофильных свойств [2].

Сульфатированный арабиногалактан (САГ) является полианионом и поэтому существует принципиальная возможность его модификации аминокислотами с использованием метода ионного обмена [3].

В настоящее время модифицирование сульфатированного арабиногалактана аминокислотами не известно.

В работе [5] были предложены методы модифицирования гепарина аминокислотами, однако они являются многостадийными и трудоемкими.

Данная работа направлена на создание новых подходов к синтезу соединений на основе сульфатированного арабиногалактана, обладающих антикоагулянтно-фибринолитическим действием. С этой целью в работе впервые использовали метод ионного обмена для модификации сульфатированного арабиногалактана аминокислотами: глицином, гистидином и аргинином.

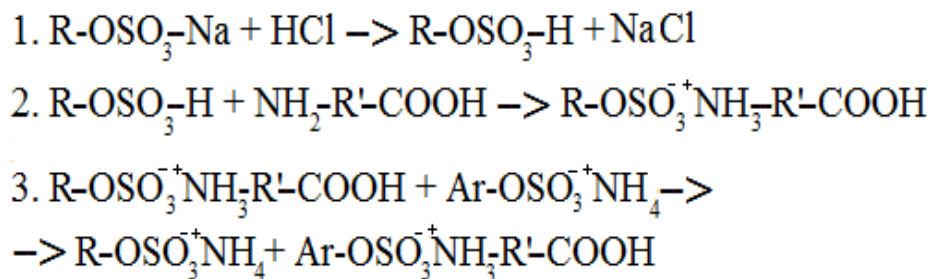
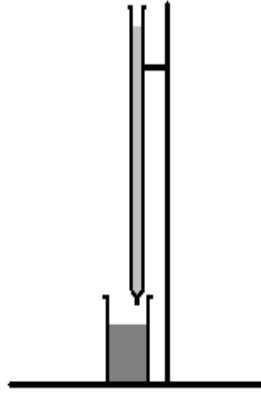
Сульфатирование арабиногалактана сульфаминовой кислотой в диоксане в присутствии мочевины проводили по методике, разработанной ранее в ИХХТ СО РАН [4].

ИК – спектры аминокислотсодержащих производных сульфатированного арабиногалактана были сняты на с использованием ИК-Фурье спектрометра Tensor-27 (Bruker, Германия) в области длин волн 400-4000 см<sup>-1</sup>. Обработка спектральной информации проведена по программе OPUS (версия 5.0). Твердые образцы для анализа готовили в виде таблеток в матрице KBr (2 мг образца / 1000 мг KBr).

Получение аминокислотсодержащих производных сульфатированного арабиногалактана методом ионного обмена осуществляли на катионите КУ-2-8 в форме соответствующей аминокислоты. Для этого через слой катионита в форме соответствующей кислоты пропускали водный раствор аммонийной соли сульфатированного арабиногалактана. Собирали промывные жидкости, упаривали раствор, производные САГ выделяли путем высаживания в этанол.







R - матрица КУ-2-8

R' - часть соответствующей аминокислоты

Ar - молекула арабиногалактана

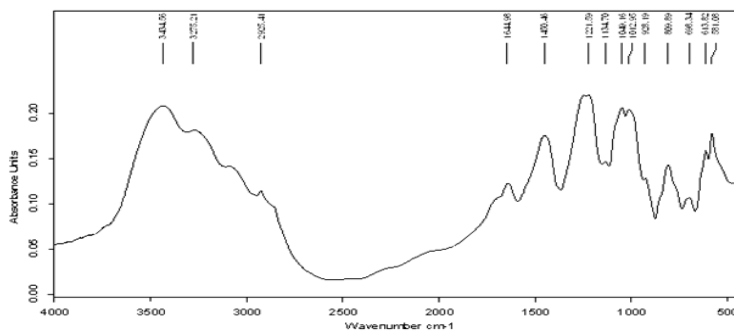


Рисунок 1. ИК – спектр исходной аммониевой соли сульфатированного арабиногалактана

ИК – спектр глицинсодержащего производного сульфатированного арабиногалактана отличается от ИК – спектра глицина.

ИК – спектр глицинсодержащего производного сульфатированного арабиногалактана существенно отличается от ИК – спектра глицина (рис. 2). Во-первых в его ИК-спектре. Также как и в исходной аммониевой соли сульфатированного арабиногалактана присутствуют полосы поглощения в области  $\sim 1235\text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям O=S=O связей. Вместо полосы поглощения в области  $\sim 1611\text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям C-O связей карбоксилат аниона в спектре глицина, который находится в виде биполярного иона, появляется полоса поглощения C=O в области  $1756\text{ см}^{-1}$  недиссоциированной карбоксильной группы. В ИК – спектре описанного производного появляется полоса поглощения в области  $1520\text{ см}^{-1}$ , отсутствующая в ИК – спектре исходного сульфатированного арабиногалактана.



По данным ИК – спектроскопии было выдвинуто предположение о строении конечного продукта (схема 1).

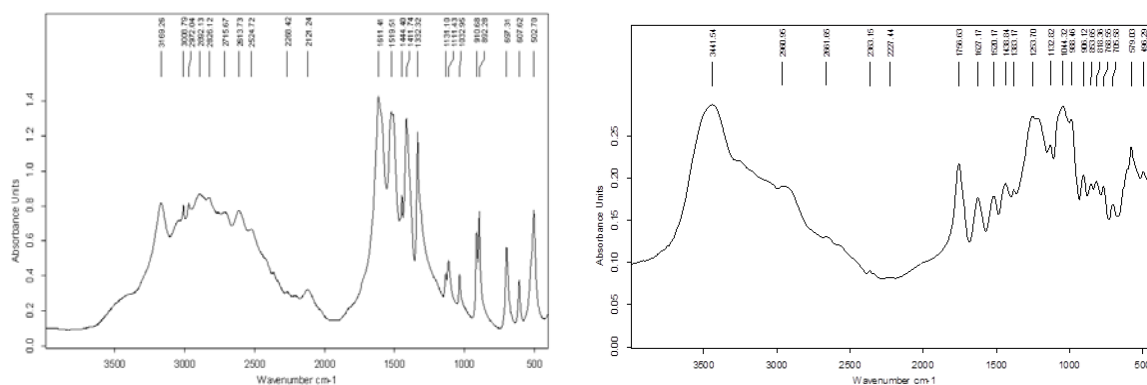
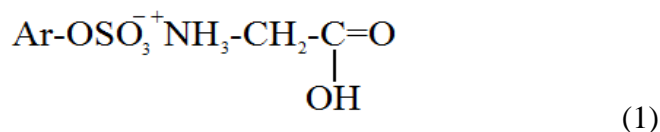


Рисунок 2. ИК – спектр глицина (слева) и соли глицина и арабиногалактана (справа)

В ИК-спектре гистидиновых производных сульфата арабиногалактана в отличие от ИК-спектра гистидина наблюдается значительное изменение характера спектра в области  $1677\text{-}1557\text{ см}^{-1}$ , соответствующее валентным колебаниям  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  - связей имидазольного цикла и карбоксильной группы. По ИК – спектрам, полученного производного арабиногалактана можно предположить, что, протонированию подвергается не карбоксилат-ион, а атом азота имидазольного цикла.

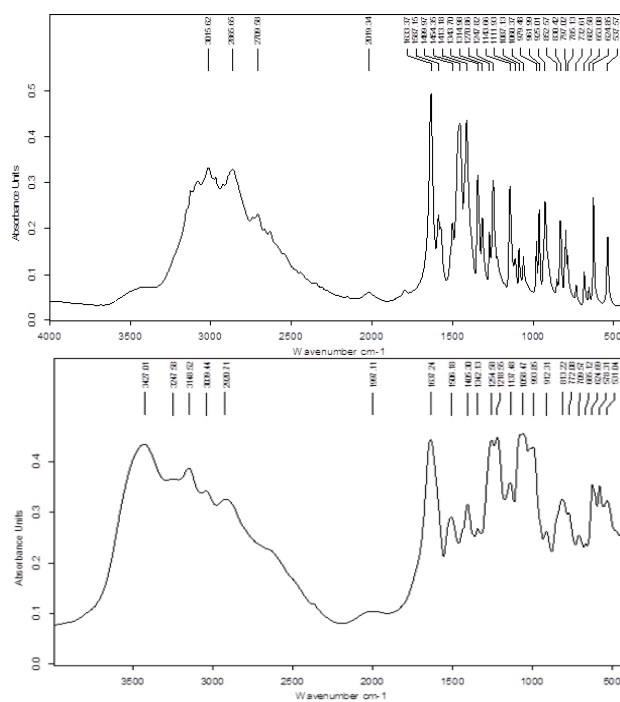
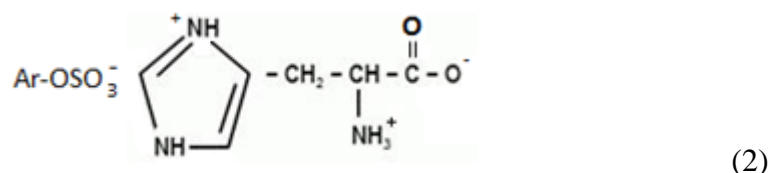


Рисунок 3. ИК – спектр гистидина (слева) и соли гистидина и сульфатированного арабиногалактана



В ИК-спектре аргининовых производных сульфата арабиногалактана в отличие от ИК-спектра сульфата арабиногалактана (рис. 4) и аргинина (рис. 8) помимо общих полос поглощений для сравниваемых соединений присутствует полосы поглощения высокой интенсивности  $1635,9 \text{ см}^{-1}$  соответствующая валентным колебаниям  $\text{C}=\text{N}$ ,  $1474,9 \text{ см}^{-1}$  соответствующая деформационным колебаниям  $-\text{CH}_2-$ ,  $1220,4$  – валентные колебания  $\text{C}-\text{N}$  и свидетельствующая о наличии в макромолекуле биополимера аргининового остатка. Происходит усложнение ИК-спектров в области  $3500\text{-}2800 \text{ см}^{-1}$  за счет наложения полос поглощения валентных колебаний  $\text{NH}$  и  $\text{OH}$ . Происходит уширение в области около  $3000 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям  $\text{NH}_3^+$ , прикрываемая полосой валентных колебаний  $\text{CH}$ .

По сравнению с аргинином в спектре отсутствуют полосы поглощения, соответствующие  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}=\text{N}$  в области  $1722,2 - 1677,9 \text{ см}^{-1}$ , при этом наблюдается одна широкая полоса в диапазоне  $1674,6 - 1635,6 \text{ см}^{-1}$ .

Предполагаемое строение соли аргинина и сульфатированного арабиногалактана показано на схеме 3

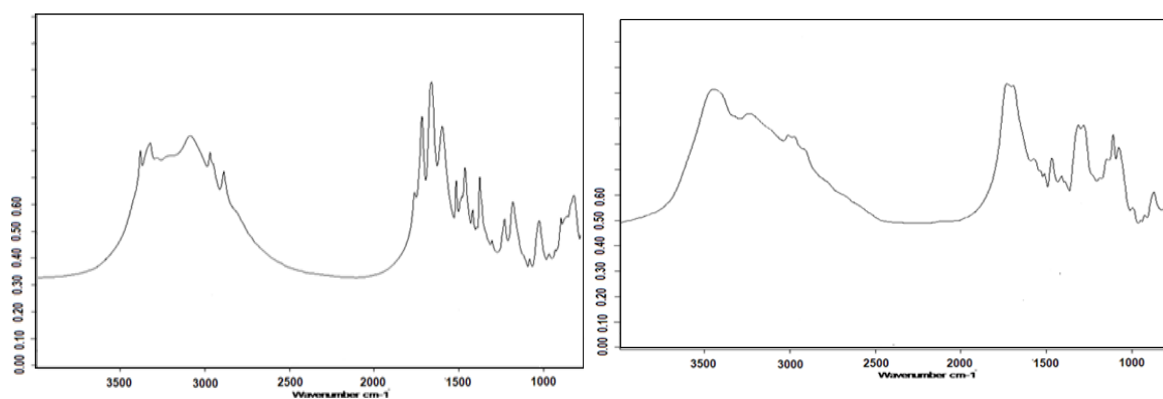
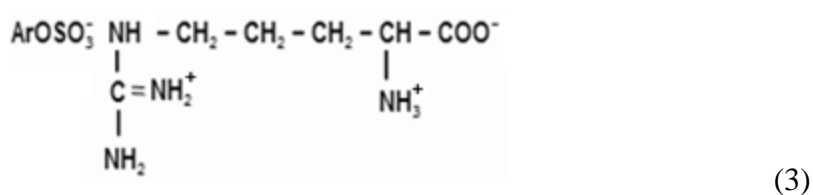


Рисунок 4. ИК – спектр аргинина (слева) и соли аргинина и сульфатированного арабиногалактана (справа)

В ходе данной работы был предложен удобный способ модификации САГ аминокислотами методом ионного обмена. Впервые был получен ряд аминокислотных производных сульфатированного арабиногалактана. Методом ИК-спектроскопии изучена структура продуктов взаимодействия сульфатированного арабиногалактана с аминокислотами: глицином, гистидином и аргинином. Установлено, что в полученном производном сульфатированного арабиногалактана и глицина протонированию подвергается карбоксилат-анион, а в гистидине и аргинине -

атомы азота. На основании данных ИК-спектроскопии предложена структура полученных аминокислотсодержащих производных арабиногалактана.

Автор выражает благодарность Корольковой И.В. и Козловой С.А. за помощь в съемке ИК-спектров.

#### Список литературы

1. Михалкин А.П.//Успехи химии 1995. №3. С.276-290.
2. Х.Д.Якубке, Х.Ешкайт // Москва "Мир" 1985 – С. 29-32
3. Пат. РФ. № 2462254. Ганенко Т.В., Костыро Я.А., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А. - 20.04.2014.
4. Пат. РФ №2521649.Васильева Н.Ю., Скворцова Г.П., Кузнецов Б.Н., Королькова И.В., Казаченко А.С. - 10.07.2014.
5. Пат. РФ № 2448717, Николаева Л.С., Ершов А.А., Исаев В.А., Ляпина Л.А., Семенов А.Н., Оберган Т.Ю. – 27.04.2012.



## СТРУКТУРА, СВОЙСТВА НОВОГО ПРОИЗВОДНОГО 2-ТИБАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ

Горюнов Ю.В.

научный руководитель д-р. хим. наук, проф. Головнев Н.Н.

*Сибирский федеральный университет*

Производные 2-тиобарбитуровой кислоты используются как фармакологические препараты для общего наркоза, так как обладают седативным и противосудорожным эффектом. Они проявляют антимикробную, противовирусную и противоопухолевую активность [1]. Относительно изучены 5 и 5,5 – замещенные производные 2-тиобарбитуровой кислоты (рис. 1), а подобные замещенные для других 2-тиобарбитуровых кислот, например 1,3 диэтил-2-тиобарбитуровой кислоты (HDETBA, рис. 1) практически не изучены.

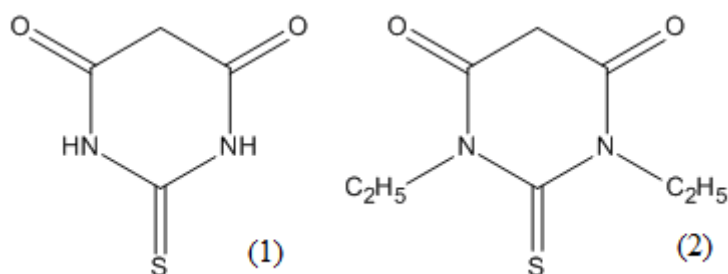


Рис.1. 2-тиобарбитуровая кислота (1) и HDETBA (2)

1,3-Диэтил-2-тиобарбитуровая кислота используется при определении никотина и продуктов его метаболизма в теле человека методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [2] и как основа для синтеза веществ с нелинейными оптическими свойствами [3].

2-Тиобарбитуровая кислота и её производные участвуют в многочисленных реакциях, благодаря наличию двух карбонильных, активной метиленовой и тионовой групп. Одной из них является реакция конденсации Кневенагеля с кетонами и альдегидами. Большой интерес вызывает получение новых тиобарбитуратных соединений с нетипичной структурой и потенциальной специфической биологической активностью.

В настоящей работе в результате взаимодействия HDETBA с ацетоном в среде соляной кислоты получено новое соединение, определена его структура и изучены свойства.

Монокристаллы соединения выращены в результате длительной кристаллизации при комнатной температуре. Методом РСА установлена структура соединения (рис. 2).

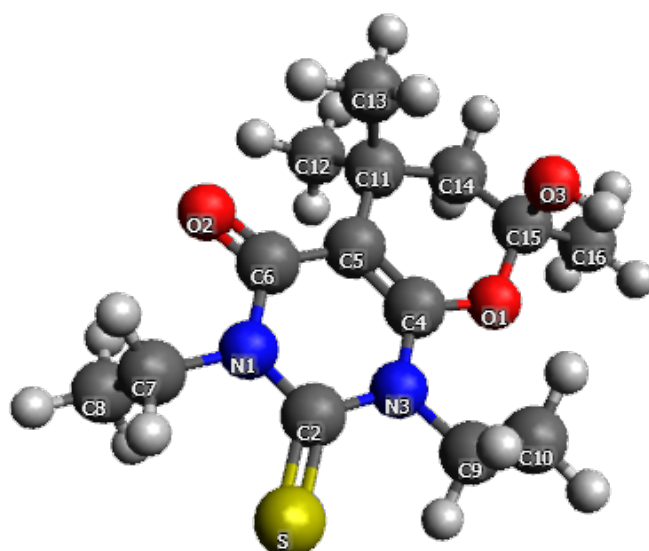


Рис. 2. Структура 1,3-диэтил-2-тио-оксопиримидин-4,6 (1H, 5H)-дион (А)

С помощью программы firefly v. 8.1.0 в вакуумном приближении в базисе 6-311<sup>++</sup>G\*\* методами функционала плотности DFT и TDDFT с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3LYP [4] выполнены квантово-химические расчеты электронного строения. Выбор функционала B3LYP связан с хорошим воспроизведением электронного строения соединений элементов I–III периодов. Оптимизированная геометрия молекулы соответствует экспериментальным данным в пределах допустимой ошибки РСА. Получены значения равновесной геометрии, электронный спектр поглощения (рис. 3).

Электронный спектр поглощения (А), получен используя метод TDDFT. Анализ Полосы с максимумами при  $\lambda = 268$  нм и  $\lambda = 281$  нм, обусловленные переходами валентных электронов с ВЗМО (верхних занятых молекулярных орбиталей) на НСМО (нижние свободные молекулярные орбитали) относящиеся к  $\pi \rightarrow \pi^*$  и  $n \rightarrow \pi^*$  переходам в молекуле соответственно. Экспериментальный спектр поглощения дает один широкий пик  $\lambda_{\text{погл}} = 268$  нм, что согласуется с теоретически рассчитанным.

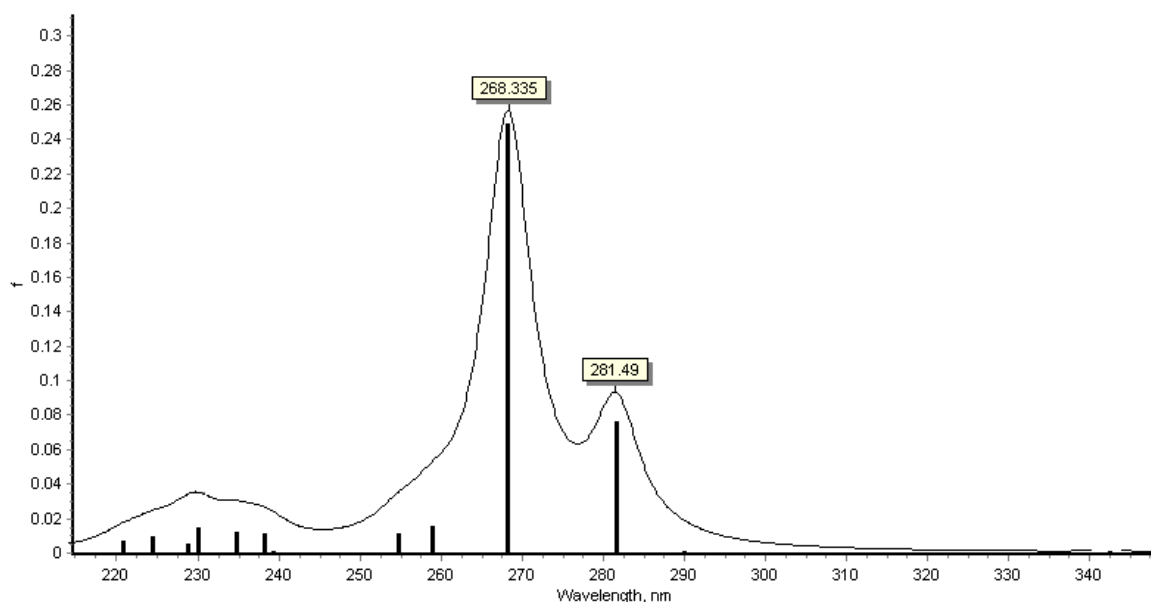


Рис. 3. Электронные спектр поглощения (А)

Предложена последовательность образования продукта (рис. 4).

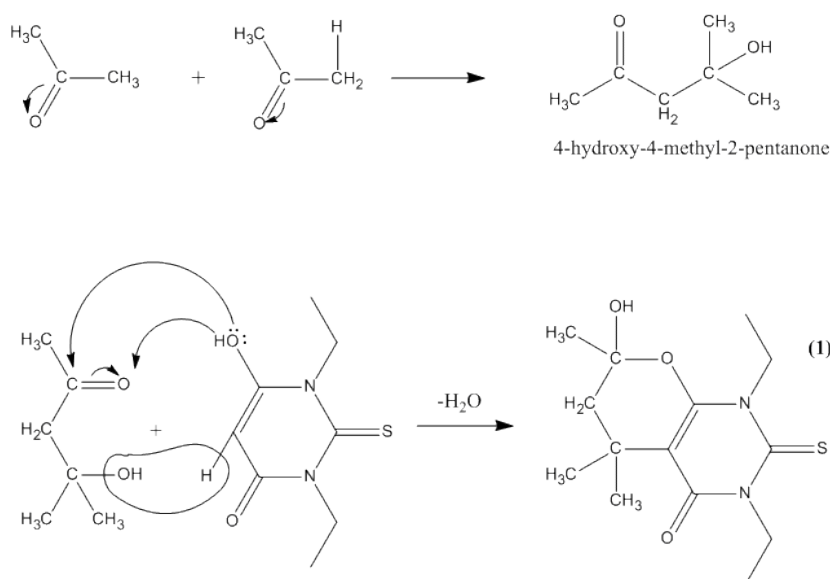


Рис. 4. Возможные стадии образования продукта (А)

Основные результаты данной работы:

1. Взаимодействием DETVA и ацетона в нейтральных и солянокислых растворах получено новое соединение с бициклической структурой. Выход продукта 1,3-диэтил-2-тио-оксопиримидин-4,6 (1Н, 5Н)-дион составил 25-30%.
2. Методом рентгеноструктурного анализа установлена структура соединения
3. Результаты квантово-химических расчетов согласуются с экспериментальными, рентгеноструктурными и УФ-спектроскопическими данными. Охарактеризована электронная структура продукта.
4. Предложена одна из возможных схем образования продукта реакции DETVA с ацетоном.

### Список литературы

1. Ahluwalia V.K. Aggarwal R. Chemistry of Thiobarbituric Acid // Proc. Indian nat. Sci. Acad. 1996. V. 5. N 5. P. 369-413.
2. High-performance liquid chromatographic determination of nicotine and its urinary metabolites via their 1,3- diethyl-2-thiobarbituric acid derivatives. K. Rustemeier, D. Demetriou, G. Schepers and P. Voncken. Journal of Chromotography, 613 ( 1993) 95- 103
3. A.N.Razvi, A.H.Bakrya, S.M.Afzald, S.A. Khanb, A.M.Asiri Synthesis, characterization and determination of third-order optical nonlinearity by cw z-scan technique of novel thiobarbituric acid derivative dyes // Materials Letters 144 (2015) 131–134.
4. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98, no. 7. – P. 5648–5652.





## СУЛЬФАТИРОВАНИЕ БЕТУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ СУЛЬФАМИНОВОЙ И ХЛОРСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТАМИ В ДИОКСАНЕ И ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

Дайбова Н. В.

научный руководитель д-р хим. наук Левданский В. А.

*Сибирский федеральный университет,*

*Институт химии и химической технологии СО РАН*

### Введение

Бетулиновая кислота обладает наиболее выраженной противоопухолевой активностью среди тритерпеноидов лупанового ряда. Однако, бетулиновая кислота плохо растворима в воде, что затрудняет ее практическое использование в качестве биологически активного вещества. Широко используемый метод придания водорастворимости органическим соединениям – это их сульфатирование. Изучение биологической активности 3-сульфата бетулиновой кислоты показало, что она проявляет более высокую биологическую активность как ингибитор комплемента по сравнению с применяемыми в настоящее время медицинскими препаратами [1,2].

Традиционные методы синтеза сульфатов тритерпеноидов основаны на использовании  $H_2SO_4$  и  $SO_3$  [3,4]. Сульфатирование бетулиновой кислоты серной кислотой проводят в пиридине в присутствии уксусного ангидрида [1,2]. В работе [3] исследовано сульфатирование олеаноловой и бетулиновой кислот смесью жидкого серного ангидрида и диметилсульфоксида.

Цель работы – изучение сульфатирования бетулиновой кислоты сульфаминовой и хлорсульфоновой кислотами в диоксане и диметилформамиде (ДМФА).

### Экспериментальная часть

Сульфатирование бетулиновой кислоты хлорсульфоновой кислотой.

В трехгорлую колбу объемом 100 мл снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой загружают 50 мл N,N-диметилформамида или 1,4-диоксана и при интенсивном перемешивании и охлаждении при температуре  $-5-0\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $5-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) прибавляют по каплям 1 мл хлорсульфоновой кислоты. Далее при перемешивании медленно порциями загружают 4,56 г (0,01 моль) бетулиновой кислоты, колбу нагревают на водяной бане до  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и поддерживают эту температуру в течение 3-4 х часов. Затем реакционную массу охлаждают до температуры  $15-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  и при перемешивании нейтрализуют до pH 7-8, прибавляя 50-55 мл 75%-ного водно-этанольного раствора, содержащего 4% гидроксида натрия. Выпавшую в осадок неорганическую соль отделяют фильтрованием, фильтрат концентрируют под вакуумом до полного удаления растворителя и получают 3-сульфат бетулиновой кислоты в виде динатриевой соли. Выход продукта составил 5,5 г (95%).

Сульфатирование бетулиновой кислоты сульфаминовой кислотой.

В трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную мешалкой и термометром, загружали ДМФА или 1,4-диоксан (50 мл) и при интенсивном перемешивании прибавляли  $NH_2SO_3H$  (1.46 г, 0.015 моль), мочевины (0.90 г) и 1 (4.56 г, 0.01 моль). Смесью нагревали на водяной бане до  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и поддерживали эту температуру в течение 2,5-3 ч. Затем реакционную массу охлаждали, разбавляли 100 мл  $H_2O$ , переносили в делительную воронку и экстрагировали 130-150 мл бутанола. Полученный бутанольный экстракт обрабатывали 3-4 % раствором NaOH до pH 8-9,



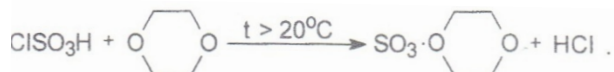
отделяли бутанольный слой и концентрировали в вакууме до полного удаления растворителя, получали динатриевую соль бетулиновой кислоты. Выход 5.5 г (95 %).

### Результаты и обсуждение.

Сульфатирование бетулиновой кислоты осуществляли комплексами SO<sub>3</sub>-диоксан в 1,4-диоксане или SO<sub>3</sub>-DMФА в N,N-диметилформамиде.

Сульфатирование бетулиновой кислоты проводили в 1,4-диоксане или N,N-диметилформамиде хлорсульфоновой кислотой, а выделение 3-сульфата бетулиновой кислоты проводили в виде натриевой соли.

При взаимодействии хлорсульфоновой кислоты с диоксаном или DMФА образуется соответственно комплекс SO<sub>3</sub>-диоксан или SO<sub>3</sub>-DMФА и выделяется HCl



В отличие от перечисленных выше агрессивных реагентов, сульфаминовая кислота (NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H) представляет собой стабильное, негигроскопичное кристаллическое вещество. По своей силе как кислота она сравнима с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Сульфаминовую кислоту получают в промышленных масштабах при взаимодействии мочевины с олеумом. По своим реакциям включая сульфатирование, NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H напоминает комплексы SO<sub>3</sub>-третичный амин (NH<sub>3</sub>•SO<sub>3</sub>) [4].

Каталитическое действие мочевины при сульфатировании сульфаминовой кислотой объясняется образованием донорно-акцепторного комплекса, обладающего высокой реакционной способностью к сульфатированию (рисунок 1).



Рисунок 1. Донорно-акцепторный комплекс

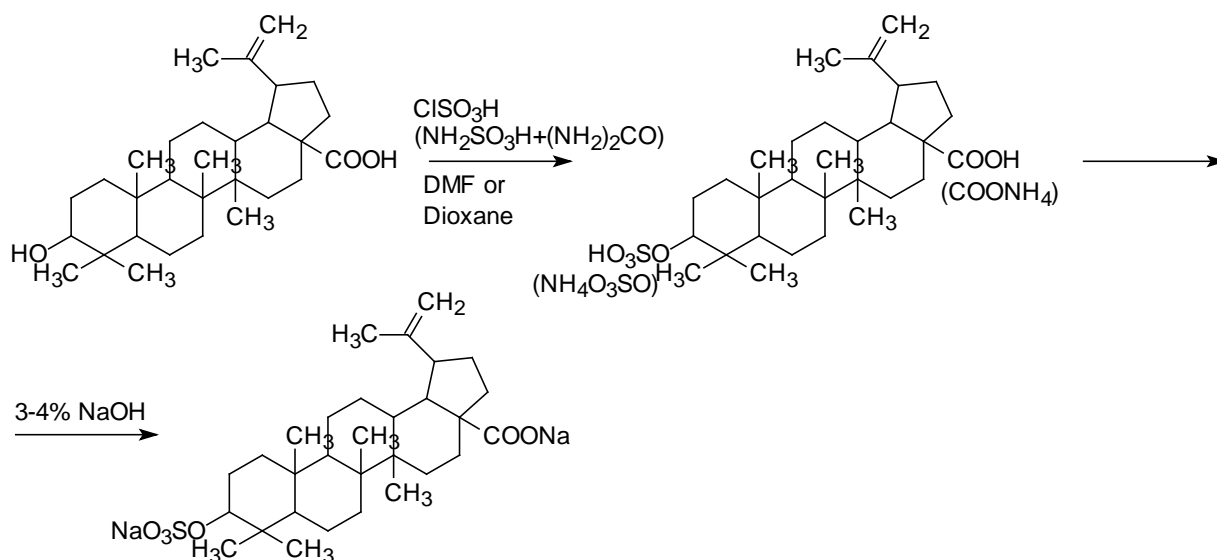


Рисунок 2. Синтез натриевой соли 3-сульфата бетулиновой кислоты

В ИК-спектре 3-сульфата бетулиновой кислоты, в отличие от бетулиновой кислоты, присутствует полоса поглощения в области  $838\text{ см}^{-1}$  (SO) и интенсивная полоса в области  $1221\text{ см}^{-1}$  (SO<sub>2</sub>), которые подтверждают наличие сульфатной группы в молекуле бетулиновой кислоты (рисунок 3).

При сопоставлении ЯМР <sup>13</sup>C спектров бетулиновой кислоты и 3-сульфата бетулиновой кислоты (рисунок 4,5) был сделан вывод, что химический сдвиг у вторичного атома углерода С-3, связанного с гидроксильной группой у бетулиновой кислоты наблюдается при 79,18 м.д., а после замещения гидроксильной группы на сульфатную группу для 3-сульфата бетулиновой кислоты, смещается в слабое поле до 86,43 м.д.

Отсутствие в ЯМР <sup>13</sup>C спектре 3-сульфата бетулиновой кислоты сигнала атома углерода С-3 в области 79,18 м.д. указывает на полное замещение гидроксильной группы бетулиновой кислоты на сульфатную группу.

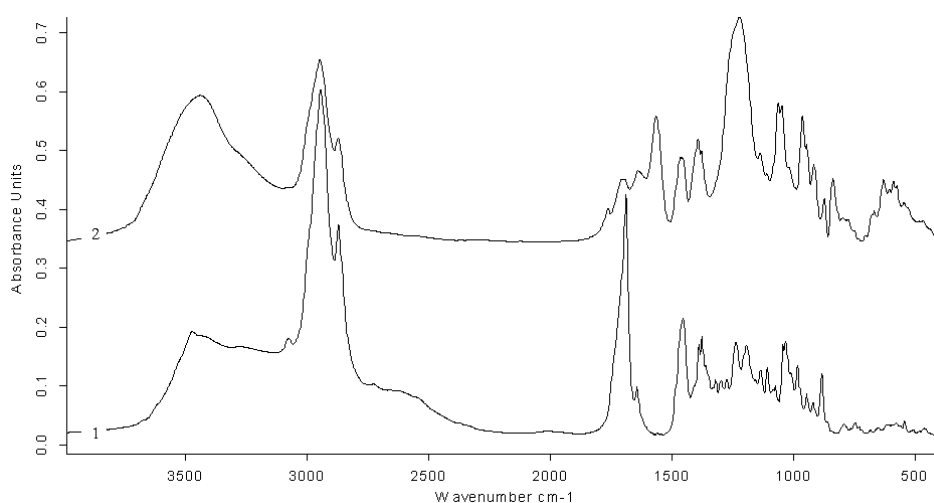


Рисунок 3. ИК-спектры бетулиновой кислоты (1) и натриевой соли 3-сульфата бетулиновой кислоты (2).

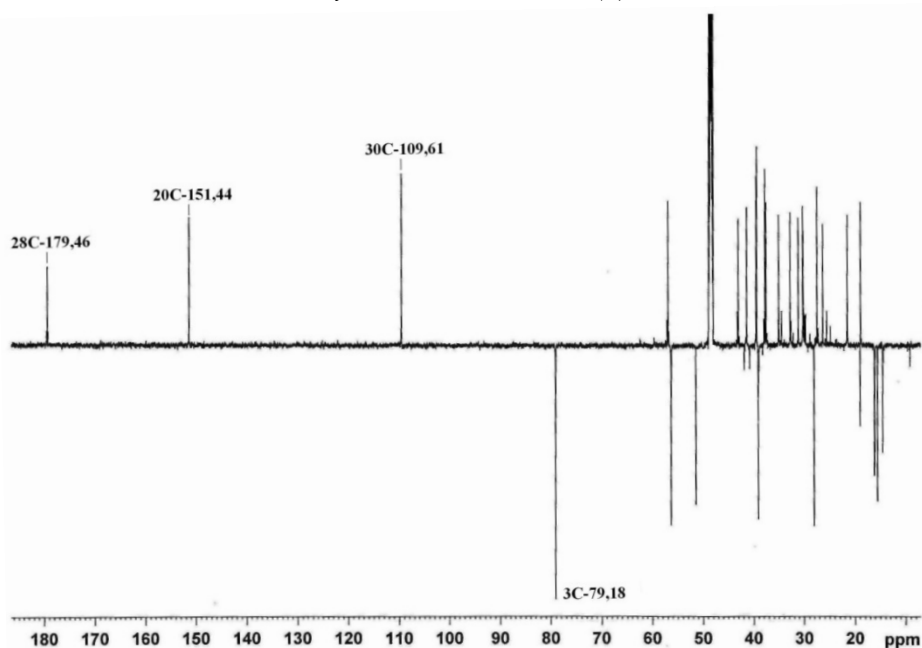


Рисунок 4. ЯМР <sup>13</sup>C спектр бетулиновой кислоты

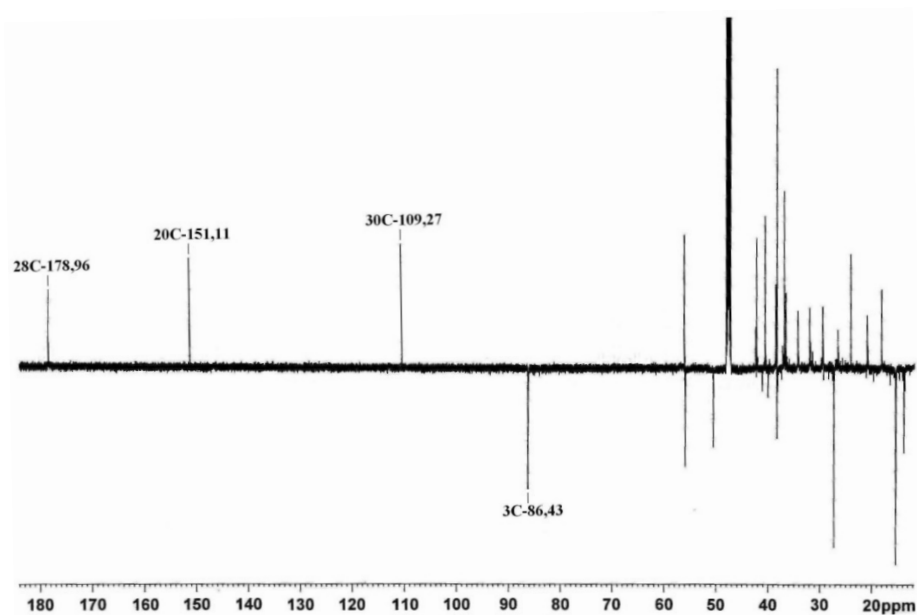


Рисунок 5. ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр 3-сульфата бетулиновой кислоты

#### Заключение

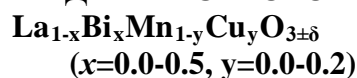
Установлено, что реакция сульфатирования бетулиновой кислоты сульфаминовой и хлорсульфоновой кислотами в 1,4-диоксане и N,N-диметилформамиде протекает в гомогенной среде при температуре 30-75 °С за 3-4 часа. Сульфаты бетулиновой кислоты выделяют в виде динатриевой соли. Строение полученных сульфатов бетулиновой кислоты подтверждено методами ИК и ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопии.

#### **Список литературы**

1. Bureeva, S. Selective inhibition of the interaction of C1q with immunoglobulins and the classical pathway of the complement activation by steroids and triterpenoids sulfates / S. Bureeva, J. Andia-Pravdivy, A. Symon, A. Bichucher, V. Moskaleva, V. Popenko, A. Shpak, V. Shvets, L. Kozlov, A. Kaplun. Journal of Bioorganic and medicinal chemistry. – 2007. – V.15, № 10. – P. 3489-3498.
2. Патент №2243233 (РФ). Производные бетулина как ингибиторы комплемента / А.П. Каплун, Ю.Э. Андия-Правдивый, С.В. Буреева, Л.В. Козлов, В.И. Швец (РФ). - № 2003136931/0427; Заявлено 24.12.2003; Опубл. 27.12.2004. – 7 с.
3. Гришкoveц, В.И. Синтез сульфатов тритерпеноидов с использованием комплекса SO<sub>3</sub>-диметилсульфоксид / В.И Гришкoveц. Химия природных соединений. – 1999. – № 1. – С. 91-93.
4. Джилберт, Э.Е. Сульфирование органических соединений / Э.Е. Джилберт. – М.: Химия, 1965. – С. 415.



## ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ



Данилова В.В., Каймиева О.С.

научный руководитель канд. хим. наук Буянова Е. С.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.  
Ельцина

Актуальным на сегодняшний день является поиск новых электродных материалов для твердооксидных топливных элементов и катализаторов как альтернатива дорогостоящей платине. Особый интерес представляют перовскитоподобные соединения на основе  $\text{LaMnO}_3$ . Различными авторами было показано, что допирование манганита лантана ионами  $\text{Cu}^{2+}$  способствует улучшению электропроводящих характеристик  $\text{LaMnO}_3$  по сравнению с допированием такими элементами как Fe, Ni, Co, Cr, Zn. Кроме того, замещенные оксиды редкоземельных переходных металлов, имеющие перовскитоподобную кристаллическую структуру, показали значительный результат в качестве катализаторов для окисления CO.

Целью настоящей работы является синтез, исследование структурных характеристик твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ , где в качестве допанта на позицию лантана был выбран  $\text{Bi}^{3+}$ , марганца –  $\text{Cu}^{2+}$ .

Образцы  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3\pm\delta}$  ( $x=0,0-0,5$ ,  $y=0,0-0,2$ ) были получены методом твердофазного синтеза. В качестве исходных веществ были взяты:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CuO}$ . Оксиды были тщательно перетерты в агатовой ступке с использованием этилового спирта в качестве гомогенизатора. Синтез был проведен в температурном интервале  $600-1280^\circ\text{C}$  с промежуточным перетиранием после каждой стадии отжига, кроме образцов состава  $x=0.1, 0.2$ ;  $y=0.4, 0.5$ . Для них конечная температура синтеза составила  $1200^\circ\text{C}$  (в связи с максимальным содержанием количества висмута в образце). Температуру повышали ступенчато: на  $50^\circ\text{C}$  ( $600-700^\circ\text{C}$ ), на  $100^\circ\text{C}$  ( $700-1200, 1280^\circ\text{C}$ ), время выдерживания на каждой стадии составило 8 часов. После  $700^\circ\text{C}$  отжиг порошкообразных образцов проводили в спрессованных брикетах, диаметр которых был равен 15 мм. Методом РФА было определено, что соединения обладают ромбоэдрической (Пр. гр.  $R-3c$ ) или орторомбической (Пр. гр.  $Pbnm$ ) структурой в зависимости от состава. Рентгенограммы образцов приведены на рис. 1. Были рассчитаны кристаллографические характеристики соединений. Построены концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки (рис.2).

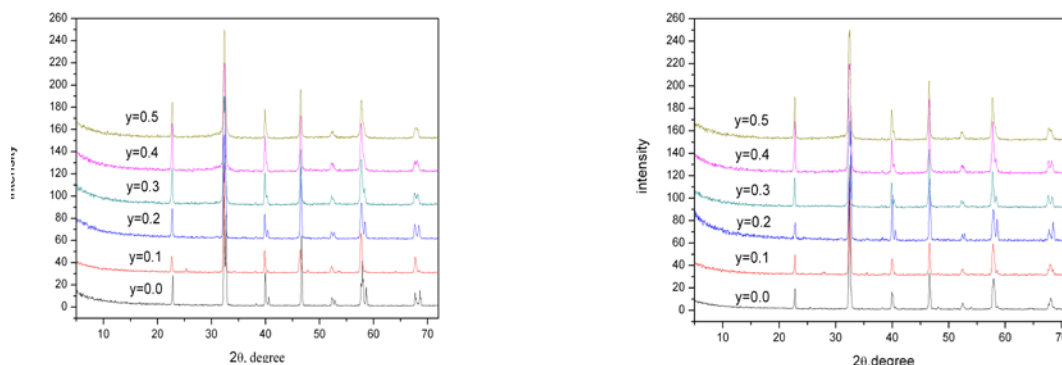


Рис.1. Рентгенограммы образцов: а)  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3\pm\delta}$  б)  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$

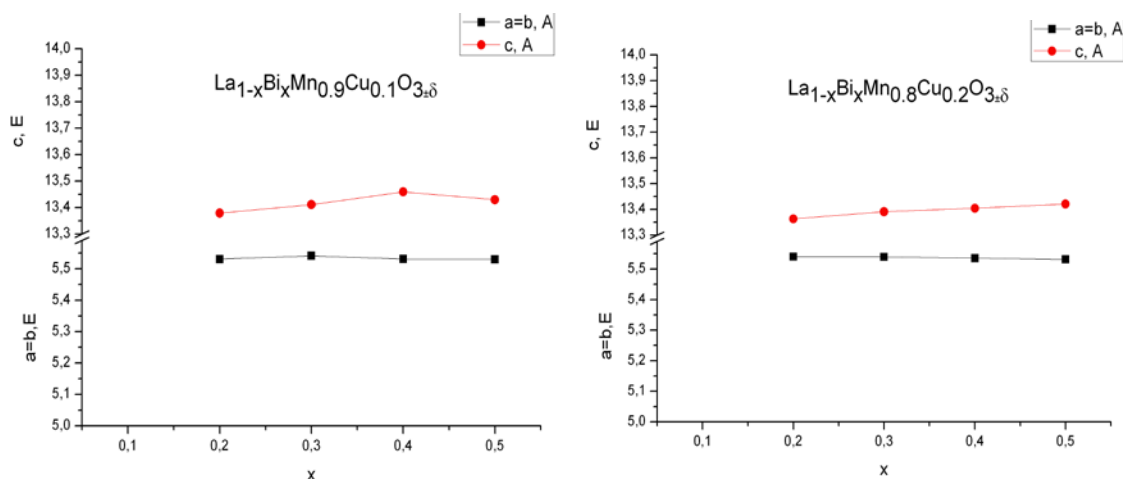


Рис.2. Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки ромбоэдрической модификации  $La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}Cu_yO_{3\pm\delta}$

Границы областей гомогенности и соответствующие им структурные типы твердых растворов приведены в табл.1

Табл.1. Области гомогенности соединений общей формулы  $La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}Cu_yO_{3\pm\delta}$ , где  $x=0.0-0.2$ ,  $y=0.0-0.5$

x	y	Структура основной фазы	
		формула	тип решетки
0.0	0.0	$La_{0.93}MnO_3$	ромбоэдрическая
0.0	0.1	$La_{0.93}MnO_3$	(Пр. гр. $R-3c$ )
0.1	0.1	$LaMnO_3$	орторомбическая (Пр. гр. $Pbnm$ )
0.2		$La_{0.93}MnO_3$	ромбоэдрическая (Пр. гр. $R-3c$ )
0.3		$La_{0.93}MnO_3$	
0.4		$La_{0.93}MnO_3$	
0.5		$La_{0.93}MnO_3$	
0.0	0.2	$La_{0.93}MnO_3$	орторомбическая
0.1	0.2	$LaMnO_3$	(Пр. гр. $Pbnm$ )
0.2		$La_{0.93}MnO_3$	ромбоэдрическая (Пр. гр. $R-3c$ )
0.3		$La_{0.93}MnO_3$	
0.4		$La_{0.93}MnO_3$	
0.5		$La_{0.93}MnO_3$	

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №14-03-92605\_КО\_а



## ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕФТИ

Демиденкова Ю.Б.

научный руководитель канд. хим. наук, доц. Калякина О.П.

*Сибирский федеральный университет*

Для нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности важно иметь единые методы определения органических хлоридов в нефти, особенно при передаче ее на хранение [1]. Наличие хлорорганических соединений является потенциально опасным для нефтеперерабатывающих процессов и выявляется в процессе очистки технологического оборудования, трубопроводов или резервуаров. Образовавшаяся в реакторах гидроочистки соляная кислота приводит к коррозии оборудования [2].

Так же важно для нефтеперерабатывающих предприятий осуществлять контроль процессов обессоливания нефти, подразумевающий определение концентрации солей на различных ступенях ее очистки. Вместе с водой в нефть попадают минеральные соли, вызывающие коррозию нефтеперегонной аппаратуры [3].

Хлор в углеводородах нефти может находиться в различных формах: хлоралканы, хлорарены, хлоридные соли азотистых оснований. Хлор, содержащийся в солях азотистых оснований, не извлекается водой, но может переходить в водную фазу в процессе ионного обмена, например с нитрат-ионами [4].

Методы определения форм нахождения микроэлементов в нефти основаны на определении индивидуальных соединений, входящих в объект анализа, либо на органическом анализе функциональных групп. Однако классические методы органического анализа при низких содержаниях определяемых соединений не всегда дают надежные результаты [4]. Поэтому разработка комбинированных методов определения форм нахождения микроэлементов, основанных на сочетании селективных химических методов пробоподготовки и высокочувствительных физико-химических методов анализа, является актуальной задачей. Селективным, чувствительным, экспрессным методом обнаружения неорганических ионов в растворах является метод ионной хроматографии, многие микрокомпоненты и функциональные группы органических соединений, входящих в состав нефти, в результате химической пробоподготовки могут быть селективно переведены в неорганические анионы.

Цель работы - установить возможность определения хлора, входящего в состав азотистых оснований (ионообменного хлора), методом ионной хроматографии.

Для проведения эксперимента использовали пробу нефти Ванкорского месторождения. Работу выполняли на высокоэффективном жидкостном хроматографе LC-20 Prominence с кондуктометрическим (CDD-10 Avp/10Asp) детектором в варианте двухколоночной (разделяющая колонка КанК-АСт, 14 мкм; подавительная колонка СПС-SAC, 6 × 200 мм) ионной хроматографии.

Для определения хлорсодержащих ионов в органических соединениях нефти пробы экстрагировали раствором  $\text{NaNO}_3$ . Для этого использовали раствор  $\text{NaNO}_3$  с концентрацией 1 мМ, соотношение по объему нефть и раствор  $\text{NaNO}_3$  составляло 1:10.

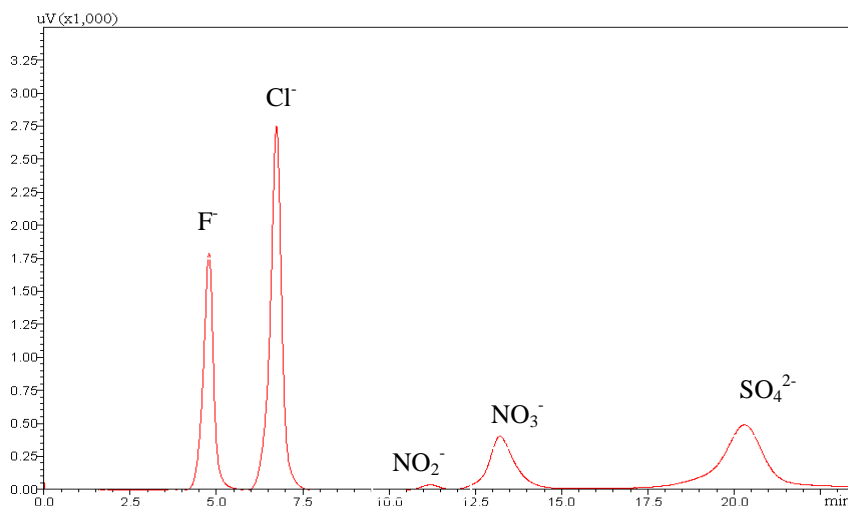
Перед хроматографированием полученные экстракты нефти (100 мл) помещали в делительную воронку вместимостью 200 мл, добавляли 50 мл гексана и экстрагировали в течение 10-15 минут, периодически открывали пробку. После расслоения смеси нижний (водный слой) фильтровали через шприцевой фильтр



PTFEACRODISCCR 13. В делительной воронке оставляли 0,5 см<sup>3</sup> водного слоя, чтобы избежать попадания в колбу гексанового экстракта.

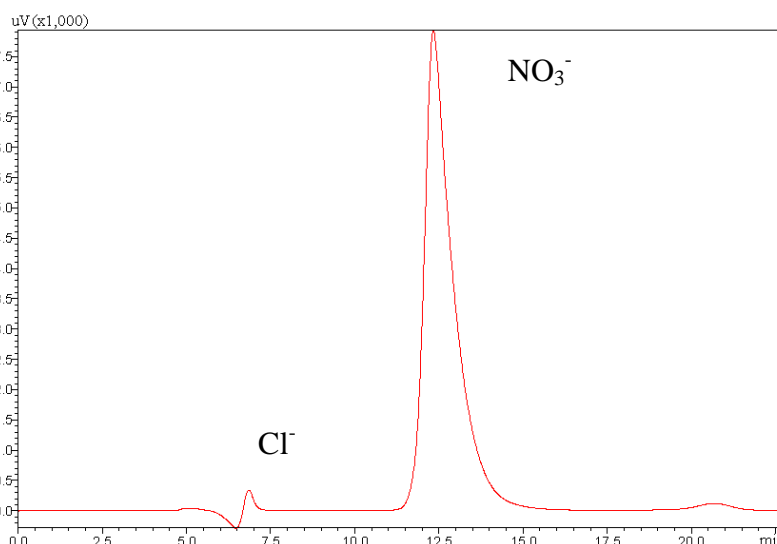
Для изучения возможности определения органических хлоридов в нефти, установили время удерживания в оптимальных для разделения среднеудерживаемых неорганических анионов условиях, оно составило  $t_{RCl^-} = 6,75$  мин.

В ходе изучения некоторых работ и паспортных данных колонки, заполненной сорбентом КанК-АСт, установили, что наилучшее разделение наиболее распространенных в образцах нефти и нефтепродуктах неорганических анионов, таких как фторид, хлорид, нитрат, сульфат наблюдается при использовании элюента состава 1,9 мМ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+2,4 мМ NaHCO<sub>3</sub>, при скорости элюирования 1,5 мл/мин (рисунок 1).



Разделяющая колонка 120×5 мм, заполненная сорбентом КанК-АСт 14 мкм  
Состав элюента: 1,9 мМ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+2,4 мМ NaHCO<sub>3</sub>,  $v=1,5$  мл/мин  
F<sup>-</sup> (0,5 мг/л), Cl<sup>-</sup> (4,0 мг/л), NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (2,5 мг/л), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (3,5 мг/л), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (5,0 мг/л)

Рисунок 1. Хроматограмма модельной смеси анионов

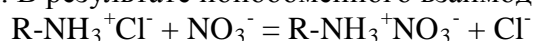


Разделяющая колонка 120×5 мм, заполненная сорбентом КанК-АСт 14 мкм  
Состав элюента: 1,9 мМ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+2,4 мМ NaHCO<sub>3</sub>,  $v=1,5$  мл/мин

Рисунок 2. Хроматограмма экстракта нефти



Проведено определение хлоридов и нитратов в растворе  $\text{NaNO}_3$  и экстракте нефти. В результате ионообменного взаимодействия, например:



хлорид переходит в водную фазу, в результате на хроматограмме пик аниона  $\text{NO}_3^-$  уменьшается, появляется пик  $\text{Cl}^-$ -иона (рисунок 2). Результаты определения анионов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты определения массовой концентрации хлоридов и нитратов в экстрагенте и экстракте нефти ( $n=3$ ;  $p=0,95$ )

Проба	С±ΔС, мг/л	
	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$
Экстрагент	-	1,54±0,09
Экстракт	1,93±0,03	0,13±0,04

Из таблицы 1 видно уменьшение концентрации нитрат - ионов и увеличение концентрации хлорид - ионов.

Таким образом, по полученным результатам можно сделать вывод о том, что ионообменные хлориды, присутствующие в сырой нефти в виде органических соединений при экстрагировании раствором нитрата натрия переходят в водную фазу и могут быть проанализированы методом ионной хроматографии.

#### Список литературы

1. Егоров, Н.И. Химия нефти и газа / Н.И. Егоров, А.И. Богомолов / под ред. В. А. Проскурякова, А. Е. Драбкина - М.: Наука, 1962. – 293 с.
2. Батуева, И. Ю. Химия нефти / И.Ю. Батуева, А.А. Гайле, Ю.В. Поконова / под ред. З. И. Сюняева. – Л.: Химия, 1984. – 268 с.
3. Медведева, М.Л. Коррозия и защита. Оборудование при переработке нефти и газа / М.Л. Медведева. - М.: Наука, 2005. – 390 с.
4. Эрих, В. Н. Химия и технология нефти и газа / В.Н. Эрих, М.Г. Расина, М.Г. Рудин. - Л.: Наука, 1985. – 96 с.



## СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КУПРАТОВ И ОРТОВАНАДАТОВ НЕКОТОРЫХ РЗМ

Дмитриева А.Ю.,

научный руководитель канд. хим. наук Денисова Л.Т.

*Сибирский федеральный университет*

Среди оксидных соединений ортованадаты редкоземельных элементов привлекают внимание в первую очередь тем, что кристаллы  $RVO_4$  ( $R = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ) обладают свойствами, позволяющими использовать их в качестве лазерных материалов. Также ортованадаты применяются как сцинтилляторы, термофосфоры или материалы фотокатализа, в литий-ионных аккумуляторах, и в катодолюминесценции. В частности, как фотокатализаторы они привлекли большое внимание исследователей из-за возможных применений в области возобновляемых источников энергии и альтернативных экологически чистых технологий [1]. Практическое применение купратов РЗЭ открыло новые перспективы для микроэлектроники, медицины, в области создания эффективных систем накопления и передачи энергии и для промышленности в целом, так как являются полупроводниками с высоким удельным сопротивлением, а также обладают антиферромагнитным упорядочением при низких температурах [2]. Для соединений  $RVO_4$  и  $R_2Cu_2O_5$  имеются данные по структуре и свойствам. Но информация о высокотемпературной теплоемкости отсутствует. Целью данной работы является получение данных по теплоемкости ортованадатом  $RVO_4$  и купратом  $R_2Cu_2O_5$  ( $R = Er, Tm, Yb, Lu$ ).

Образцы  $R_2Cu_2O_5$  и  $RVO_4$  были изготовлены методом твердофазной реакции спеканием соответствующих оксидов  $R_2O_3$  и  $CuO$  ( $V_2O_5$ ). Предварительно исходные навески  $R_2O_3$ ,  $CuO$  и  $V_2O_5$  прокаливали при температуре 1073, 873 и 773 К соответственно. После перемешивания стехиометрической смеси и последующего прессования таблетки отжигали на воздухе при 1273 К в течение 25 ч с пятью промежуточными перетирами и прессованием для купратов и при температурах 873, 893, 913, 933, 953 К (по 15 ч), 973, 1073, 1173, 1273 К (по 10 ч) для ортованадатом. Выбор температур синтеза обусловлен особенностями поведения оксидов при высоких температурах. Для достижения полноты твердофазного взаимодействия реагентов после каждой температуры отжига проводили помол с последующим прессованием. Контроль фазового состава синтезированных образцов проводили с использованием рентгенофазового анализа на приборе X'Pert Pro фирмы Panalytical с полупроводниковым детектором PIXcel и графитовым монохроматором и излучении  $CuK_{\alpha}$ . Параметры решеток полученных  $R_2Cu_2O_5$  и  $RVO_4$  в сравнении с результатами других авторов приведены в табл. 1-2.

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки  $R_2Cu_2O_5$

Соединение	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Источник
$Er_2Cu_2O_5$	10,7839(2)	3,4745(1)	12,4434(3)	[3]
	10,777(1)	3,4711(4)	12,443(1)	Наши данные
$Tm_2Cu_2O_5$	10,7353(1)	3,4575(1)	12,3704(2)	[3]
	10,7418(7)	3,4556(2)	12,3811(8)	Наши данные
$Yb_2Cu_2O_5$	10,7290(1)	3,4355(1)	12,3531(1)	[3]
	10,7234(2)	3,4338(1)	12,3482(2)	Наши данные



Lu <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10,709	3,413	12,363	[3]
	10,6980(1)	3,41029(4)	12,3603(1)	Наши данные

Таблица 2. Параметры кристаллической решетки RVO<sub>4</sub>

Соединение	a, Å	c, Å	Источник
ErVO <sub>4</sub>	7,0957(2)	6,2729(1)	[4]
	7,09736(5)	6,27333(6)	Наши данные
TmVO <sub>4</sub>	7,0682(1)	6,2594(1)	[4]
	7,06777(7)	6,2606(1)	Наши данные
YbVO <sub>4</sub>	7,04227(1)	6,2472(1)	[4]
	7,04381(6)	6,24804(7)	Наши данные
LuVO <sub>4</sub>	7,0254(1)	6,2347(1)	[4]
	7,02643(6)	6,23473(7)	Наши данные

Измерение теплоемкости образцов R<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и RVO<sub>4</sub> проводили в платиновых тиглях в интервале температур ≈ 323–1173 К на приборе синхронного термического анализа STA 449 Jupiter. Для расчета теплоемкости проводили три исследования методом DSC со скоростью нагрева 20 К/мин для базы, сапфира (эталон) и образца.

На рис. 1-2 в представлены температурные зависимости молярной теплоемкости для R<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и RVO<sub>4</sub>. Из приведенных результатов следует, что с ростом температуры значения C<sub>p</sub> закономерно возрастают. Сглаженные значения C<sub>p</sub> = f(T) для R<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и RVO<sub>4</sub> могут быть описаны следующими уравнениями:

$$- \text{Er}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 (359 - 974 \text{ K}): C_p = 205,68 + 21,5 \cdot 10^{-3}T \quad (1)$$

$$- \text{Tm}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 (431 - 1004 \text{ K}): C_p = 210,64 + 33,8 \cdot 10^{-3}T^3 - 5,45 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (2)$$

$$- \text{Yb}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 (371 - 921 \text{ K}): C_p = 214,26 + 29,4 \cdot 10^{-3}T - 5,77 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (3)$$

$$- \text{Lu}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 (366 - 992 \text{ K}): C_p = 188,80 + 60,8 \cdot 10^{-3}T \quad (4)$$

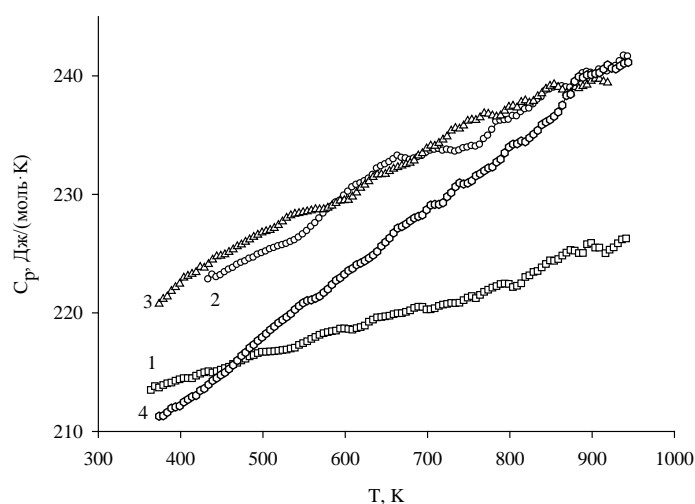


Рис. 1. Влияние температуры на молярную теплоемкость купратов Er<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1), Tm<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (2), Yb<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (3) и Lu<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (4)

$$- \text{ErVO}_4 (376 - 977 \text{ K}): C_p = 117,86 + 32,3 \cdot 10^{-3}T - 1,37 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (5)$$

$$- \text{TmVO}_4 (379 - 1026 \text{ K}): C_p = 132,82 + 15,1 \cdot 10^{-3}T - 1,79 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (6)$$

$$- \text{YbVO}_4 (381 - 1054 \text{ K}): C_p = 126,00 + 25,4 \cdot 10^{-3}T - 1,15 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (7)$$



$$- \text{LuVO}_4(404 - 908 \text{ K}): C_p = 121,39 + 26,7 \cdot 10^{-3}T - 6,46 \cdot 10^{-5}T^2 \quad (8)$$

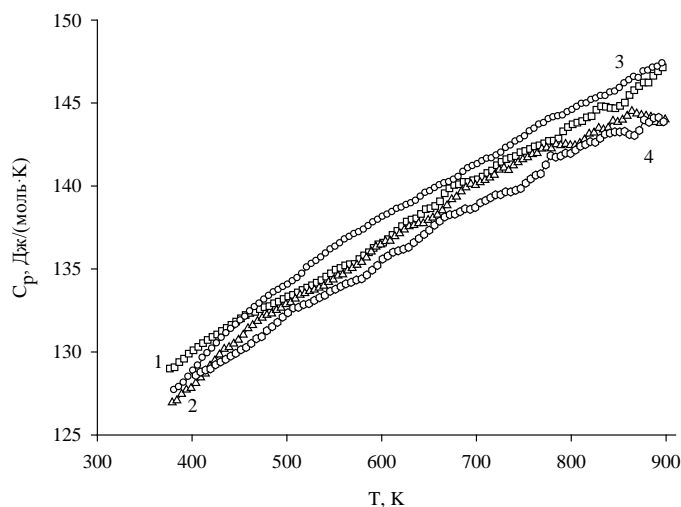


Рис. 2. Влияние температуры на молярную теплоемкость ортованадатов  $\text{Er}_2\text{VO}_4$  (1),  $\text{Tm}_2\text{VO}_4$  (2),  $\text{Yb}_2\text{VO}_4$  (3) и  $\text{Lu}_2\text{VO}_4$  (4)

На рис. 3-4 показаны изменения стандартной теплоемкости  $C_p^0$  соединений  $\text{R}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  и  $\text{RVO}_4$  в зависимости от радиуса иона  $\text{Ln}^{3+}$ . Также подобные данные приведены для оксидов лантаноидов и значения стандартной теплоемкости, рассчитанные по уравнению Неймана-Коппа :

$$C_p(A_qB_r) = qC_p(A) + rC_p(B) \quad (9)$$

Необходимые для расчета по уравнению (4) значения удельной теплоемкости  $\text{CuO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{R}_2\text{O}_3$  взяты из [5].

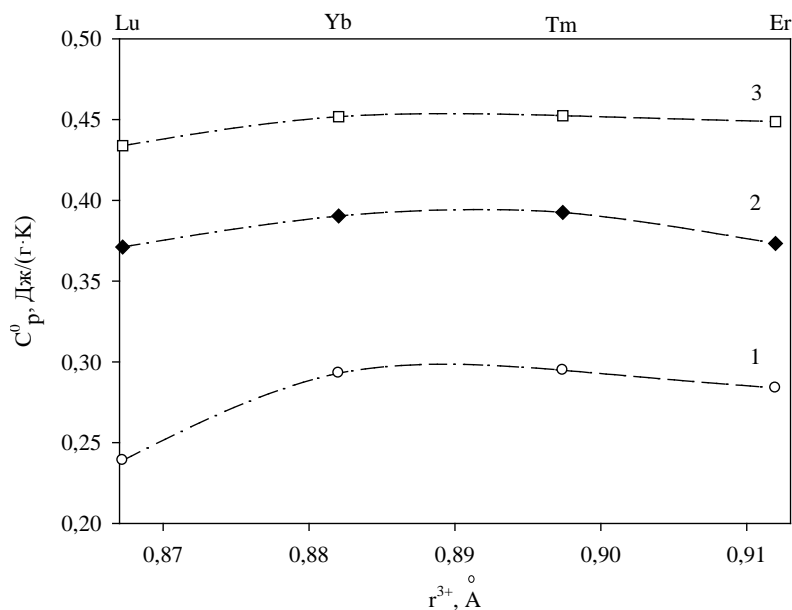


Рис. 3. Изменение стандартной теплоемкости соединений  $\text{R}_2\text{O}_3$  (1),  $\text{R}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  (2) и по уравнению Неймана–Коппа (3) в зависимости от радиуса иона  $\text{R}^{3+}$ .



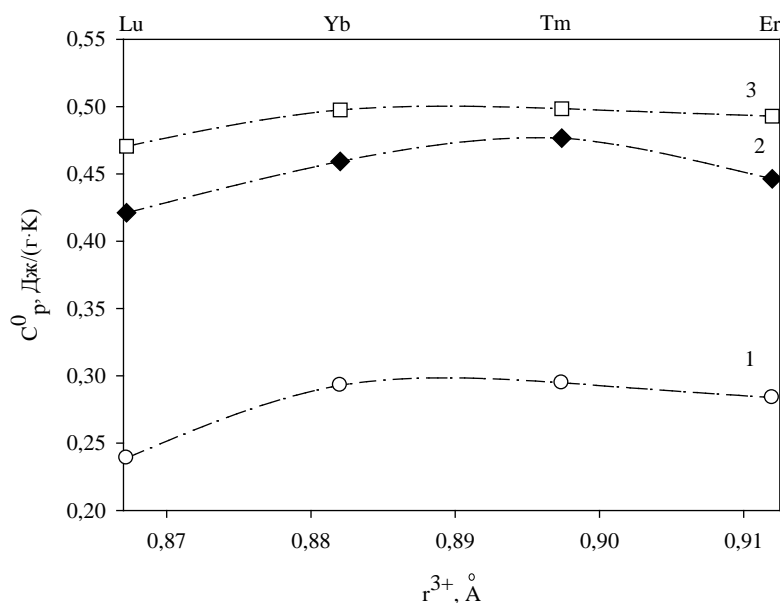


Рис. 4. Изменение стандартной теплоемкости соединений  $R_2O_3$  (1),  $RVO_4$  (2) и по уравнению Неймана–Коппа (3) в зависимости от радиуса иона  $R^{3+}$ .

Установлено, что полученные значения  $C_p^0$  ( $R_2Cu_2O_5$ ,  $RVO_4$ ) несколько ниже рассчитанных по соотношению (9). Такие отклонения от аддитивности отражают изменения в частотах колебаний атомов в сложном оксидном соединении по сравнению с простыми оксидами.

На основании полученных зависимостей теплоемкости по известным термодинамическим уравнениям  $\Delta H = \int C_p(T)dT$  и  $\Delta S = \int C_p(T)dT/T$  рассчитаны термодинамические функции.

### Список литературы

1. Денисова, Л.Т. Ортованадаты редкоземельных элементов (обзор). Часть 1. / Л.Т. Денисова, Ю.Ф. Каргин, Н.В. Белоусова, В.М. Денисов // Материаловедение. – 2014. - № 8. – С. 18-24.
2. Демьянец, Л.Н. Высокотемпературные сверхпроводники: получение монокристаллов / Л.Н. Демьянец // Успехи физических наук. – 1991. – Т.161, №1. – С. 71-84.
3. Garcia-Munoz J.L., Rodrigues-Carvajal J. Structural characterization of  $R_2Cu_2O_5$  ( $R=Yb, Tm, Er, Y$  and  $Ho$ ) oxides by neutron diffraction. / J.L. Garcia-Munoz, J. J. Rodrigues-Carvajal // Solid State Chem. – 1995. – 115. – P.324-331.
4. Chakoumakos, B.C. Crystal Structure Refinements of Zircon-Type  $MVO_4$  ( $M = Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ) / B.C. Chakoumakos, M.M. Abraham, K.A. Boatner // J. Solid State Chem. – 1994. – V. 109. – P. 197-202.
5. Leitner, J. Estimation of heat capacities of solid mixed oxides / J. Leitner, P. Chuchvalec, D. Sedmidubsky // Thermochemica acta. – 2003. – No. 395. – P. 27-46.



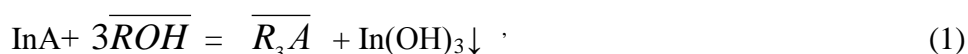
## АНИОНООБМЕННЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ $\text{In}_2\text{O}_3$

**Евсевская Н.П., Назаренко И.И.,**  
**научный руководитель член-корр. РАН, д.т.н. Пашков Г.Л.**  
*Институт химии и химической технологии СО РАН*

Оксид индия  $\text{In}_2\text{O}_3$  широко применяется в современной технике, являясь широкозонным полупроводником, используется в активных и пассивных компонентах фотоэлектронных приборов, в жидкокристаллических дисплеях, в качестве тепловых зеркал и в солнечных элементах большой площади. Кроме того,  $\text{In}_2\text{O}_3$  чувствителен к содержанию в атмосфере таких газов как  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_3$ , что делает его одним из основных материалов для создания высокочувствительных сенсоров, детектирующих указанные газы. В настоящее время внимание исследователей привлекают материалы на основе нанокристаллического оксида индия [1].

Известно, что электрические, оптические, адсорбционные свойства и каталитическая активность материалов являются функцией их структуры, химического и фазового состава, которые, в свою очередь, определяются условиями и способом получения.

Одним из методов получения оксида индия является метод химического осаждения, основанный на осаждении гидроксида индия с последующей кристаллизацией оксида при термической обработке. Так при синтезе гидроксида индия обменной реакцией солей индия с аммиаком или щелочью, образуется коллоидный раствор, который трудно освободить от соосажденного электролита [2]. Одним из путей решения данной проблемы является использование для осуществления синтеза органических ионитов. Анионит в этом случае служит не только источником ионов-осадителей  $\text{OH}^-$ , но и поглощает мешающие ионы [3]. Поэтому нами предложен новый способ получения  $\text{In}_2\text{O}_3$ , в котором в качестве реагента осадителя используется сильноосновный анионит АВ-17-8 в  $\text{OH}^-$ -форме. Данный процесс можно описать следующим уравнением:



где А – анион исходной соли индия,  $\overline{\text{ROH}}$ ,  $\overline{\text{R}_3\text{A}}$  – анионит в  $-\text{OH}$  и анионных – формах.

По данным многих исследований, осаждение  $\text{In}(\text{OH})_3$  идет через промежуточную стадию образования основных солей различного состава, например  $\text{In}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ ,  $\text{In}_5(\text{OH})_{14}\text{Cl}$ ,  $\text{In}(\text{OH})_{2.5}(\text{SO}_4)_{0.25}$  и т.п. [4].

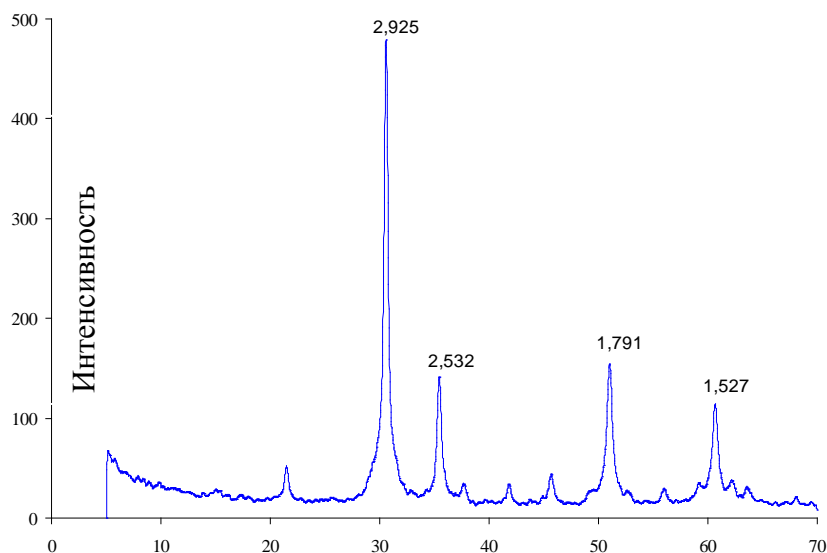
Однако в случае анионообменного осаждения из сульфатных растворов нами получен чистый гидроксид, который не содержит примесей основных солей, что подтверждено атомно-абсорбционным и химическим анализом. Чистота продукта позволяет избежать многократных операций промывки и очистки осадка

Цель работы – предложить, обосновать и системно исследовать метод получения  $\text{In}_2\text{O}_3$ , а также исследовать полученные продукты методами растровой электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, рентгенофазового, термического и химического анализов.

Исследовано влияние природы аниона и концентрации исходной соли индия, количества анионита на анионообменный синтез. При синтезе из сульфатных растворов



были получены осадки, в то время как нитратные и хлоридные растворы дают устойчивые золи. Для того, чтобы объяснить данное явление изучали системы соль индия ( $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ ) - анионит и определяли гидродинамический диаметр и дзета-потенциал образующихся частиц, а также проводимость данных систем.



20

Рисунок 1. Рентгеновский спектр  $\text{In}_2\text{O}_3$

Согласно данным РФА, прекурсор  $\text{In}(\text{OH})_3$ , полученный из сульфатных растворов, рентгеноаморфен. На основании данных дифференциального термического анализа выбрали температурный режим обжига  $400^\circ\text{C}$ . Рентгенограмма (рисунок 1) прокаленных образцов демонстрирует дифракционные пики с  $d = 2,925\text{\AA}$ ,  $2,531\text{\AA}$ ,  $1,791\text{\AA}$ , соответствующие чистой фазе  $\text{In}_2\text{O}_3$  (JCPDS 74-1990).

По данным растровой электронной микроскопии частицы оксида имеют размер 50 нм, а также встречаются более крупные 0,5 мкм (рисунок 2).

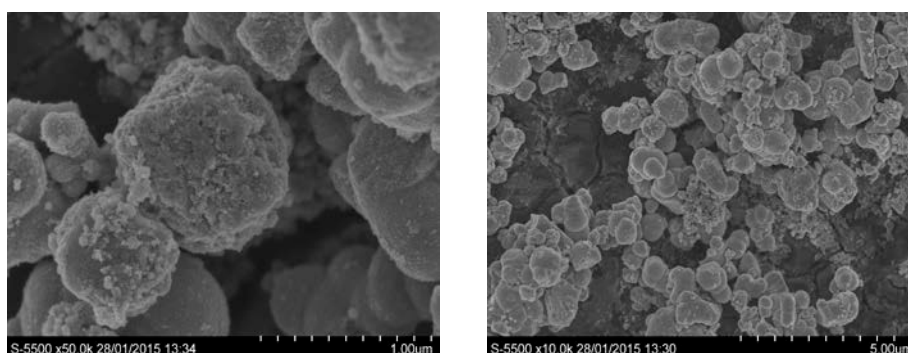


Рисунок 2. Изображение частиц образца  $\text{In}_2\text{O}_3$  в растровом электронном микроскопе

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА КИСЛОРОДНО-ИОННЫХ  
ПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ МОЛИБДАТОВ ВИСМУТА  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  
ЗАМЕЩЕННЫХ ВАНАДИЕМ, ЦИРКОНИЕМ, ТАНТАЛОМ И ФОСФОРОМ**

**Еремина К.С., Михайловская З.А.**

**научный руководитель канд. хим. наук Буянова Е.С.**

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина*

В настоящее время кислородно-ионные проводники являются объектом активных исследований, т.к. они могут применяться в качестве газоразрядных мембран, кислородных сенсоров и сепараторов, каталитических устройств и топливных элементов.

Молибдаты висмута  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  и твердые растворы на их основе, содержащие в структуре колончатые фрагменты  $[\text{Bi}_{13}\text{O}_{14}]_n^{8n+}$ , тетраэдры  $\text{MoO}_4$  и изолированные ионы  $\text{Bi}$ , обладают кислородно-ионной проводимостью, причем перенос заряда в структуре осуществляется анизотропно, вдоль колонок [1].

Работа посвящена исследованию возможности получения и анализу электро-транспортных свойств молибдатов висмута замещенных ванадием, цирконием, танталом и фосфором с общими формулами  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{V}_x\text{O}_{34}$  ( $x=0.05; 0.1 - 1$  с шагом 0.1) и  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Zr}_x\text{O}_{34}$  ( $x=0.05; 0.1 - 0.5$  с шагом 0.1),  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Ta}_x\text{O}_{34\pm\delta}$  ( $x=0.05; 0.1 - 0.5$  с шагом 0.1),  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{P}_x\text{O}_{34\pm\delta}$  ( $x=0.05; 0.1 - 0.9$  с шагом 0.1).

Образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии [2]. В качестве исходных веществ были использованы оксиды:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  в стехиометрических соотношениях. Исходная смесь была тщательно перетерта в агатовой ступке с использованием этилового спирта в качестве гомогенизатора. После чего прессовались брикеты, которые были подвержены термообработке при температуре  $550^\circ\text{C}$  с последующим закаливанием. Затем брикеты снова подвергались диспергированию, заново прессовались, отжигались и закаливались при температуре  $850^\circ\text{C}$ .

Фазовый состав контролировали методом РФА. Установлены области гомогенности твердых растворов и границы существования полиморфных модификаций. Для составов  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Zr}_x\text{O}_{34\pm\delta}$  область гомогенности ограничена значением  $x=0.3$ ,  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{V}_x\text{O}_{34\pm\delta}$  -  $x=0.6$ ,  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Ta}_x\text{O}_{34\pm\delta}$  -  $x=0.2$ ,  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{P}_x\text{O}_{34\pm\delta}$  -  $x=0.9$ . Твердые растворы имеют структуру матричного соединения  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34-\delta}$  и кристаллизуются в моноклинной (пр. гр.  $P_12/C$ ) либо в триклинной симметрии (пр. гр.  $P-1$ ) [3]. Рассчитаны параметры элементарной ячейки для всех серий твердых растворов.

Морфология порошков и брикетов исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии. Кроме того оценен размер частиц методом лазерной дифракции. Установлено, что размер частиц допированных молибдатов висмута находится в пределах 0.1-10 мкм (рис.1).

Электропроводность твердых растворов изучена методом импедансной спектроскопии. Подобраны эквивалентные схемы, моделирующие процессы переноса. По результатам импедансных измерений построены температурные и концентрационные зависимости проводимости (рис. 2).

Таким образом, была показана возможность формирования твердых растворов на основе молибдата висмута составов  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Zr}_x\text{O}_{34\pm\delta}$  ( $x=0-0.5$ ) и  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{V}_x\text{O}_{34\pm\delta}$  ( $x=0-1$ ),  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Ta}_x\text{O}_{34\pm\delta}$  ( $x=0-0.5$ ),  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{P}_x\text{O}_{34\pm\delta}$  ( $x=0.05; 0.1 - 0.9$ ), оценены электротранспортные характеристики. Выявлены составы, обладающие максимальной электропроводностью:  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4,9}\text{Ta}_{0,2}\text{O}_{34\pm\delta}$ .





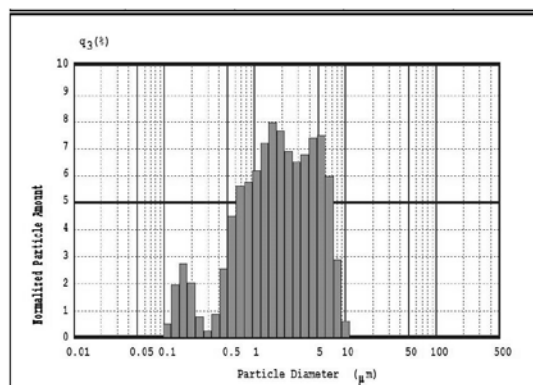


Рис.1. Дифференциальное распределение частиц по размерам образца  $Bi_{13}Mo_{4.3}V_{0.7}O_{34\pm\delta}$

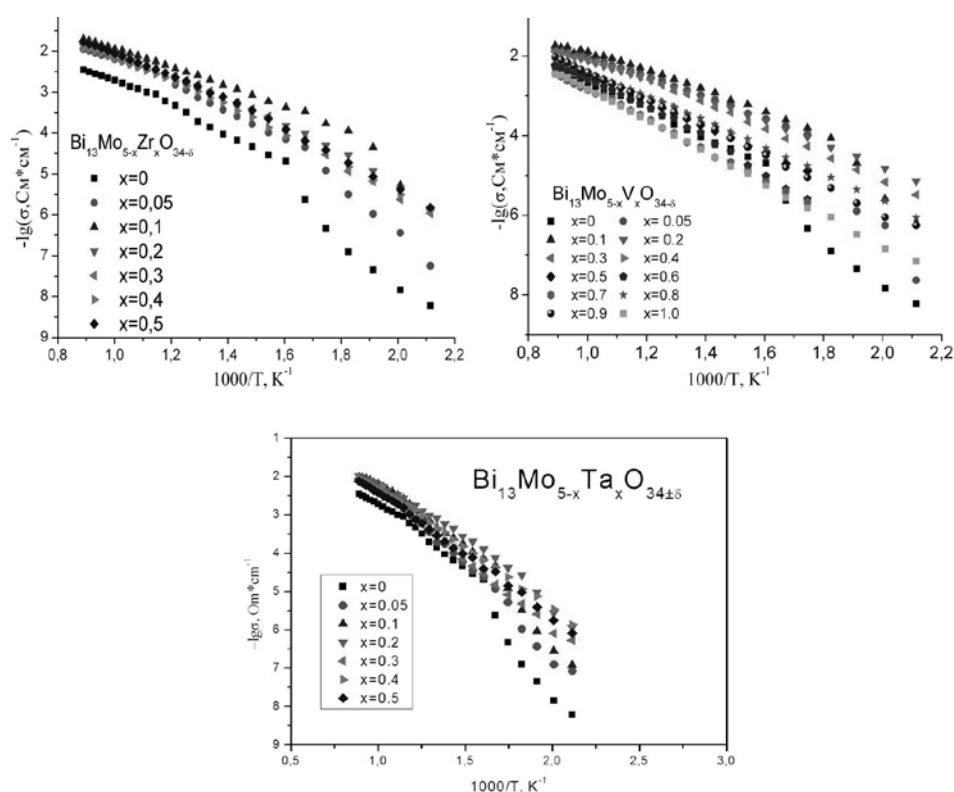


Рис.2. Температурные зависимости электропроводности  $Bi_{13}Mo_{5-x}Zr_xO_{34\pm\delta}$  (слева) и  $Bi_{13}Mo_{5-x}V_xO_{34\pm\delta}$  (справа),  $Bi_{13}Mo_{5-x}Ta_xO_{34\pm\delta}$  (внизу).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта  
РФФИ № 14-03-92605 КО\_а

### Список литературы

1. Enjalbert R., Hasselmann G., Galy J.  $[Bi_{12}O_{14}E_{12}]_n$  Columns and Lone Pairs E in  $Bi_{13}Mo_4VO_{34}E_{13}$ : Synthesis, Crystal Structure, and Chemistry of the  $Bi_2O_3$ – $MoO_3$ – $V_2O_5$  System // J. Solid State Chem. – 1997. – V. 131, № 2. – P. 236–245.
2. Batist P. A., Der Kinderen A. H. W. M, Leeuwenburgh Y. et al. The catalytic oxidation of 1-butene over bismuth molybdate catalysts: IV. Dependence of activity on the structures of the catalysts // J. Catalysis. – 1968. – V. 12, № 1. – P. 45–60.



3. Boivin J.–C. Structural and electrochemical features of fast oxide ion conductors // Int. J. Inorg. Mat. – 2001. – V. 3, №5. – P. 1261–1266.



**СИНТЕЗ ПОЛИ(3-ГИДРОКСИБУТИРАТА/3-ГИДРОКСИВАЛЕРАТА/3-ГИДРОКСИ-4-МЕТИЛВАЛЕРАТА) ПРИРОДНЫМ ШТАММОМ *CUPRIAVIDUS EUTROPHUS* B10646.**

**Ермак У. В.**

**научный руководитель профессор, доктор биологических наук Волова Т.Г.**  
*Сибирский федеральный университет*

Исследования полимеров и возможных областей их применения остаются актуальной проблемой на протяжении многих лет. Основные направления связаны с полигидроксиалкоаноатами (ПГА) – полиэфирамигидроксипроизводных жирных кислот микробиологического происхождения (Volova et al., 2004). Наиболее распространенным и изученным мономером ПГА является поли-3-гидроксибутират (ПЗГБ). Тем не менее, полимер, состоящий из поли-3-гидроксибутирата является хрупким и обладает высокой степенью кристалличности, что затрудняет его применение. Одним из способов улучшения свойств ПГА является получение различных сополимеров, таких как поли(3-гидроксибутират/3-гидроксивалерат/3-гидрокси-4-метилвалерат). Включение новых мономеров существенно влияет на свойства сополимера. Так, наличие в полимере ЗГ4МВ повышает термическую устойчивость, уменьшает степень кристалличности, сокращает время разложения в почве и придает полимеру дополнительную эластичность (Chia et al., 2010).

Целью данной работы является изучение условий синтеза и характеристик сополимера 3-гидроксибутирата/3-гидроксивалерата/3-гидрокси-4-метилвалерата, синтезируемого природным штаммом *Cupriavidus eutrophus* B10646.

Для этого необходимо было решить следующие задачи:

1. Определить условия синтеза сополимера 3-гидроксибутирата/3-гидроксивалерата/3-гидрокси-4-метилвалерата [П(ЗГБ/ЗГВ/ЗГ4МВ)] при использовании в качестве источника углерода масляной кислоты и в качестве предшественника ЗГ4МВ - 4-метилвалерата.

2. Синтезировать линейку сополимерных образцов с различным содержанием мономеров ЗГВ и ЗГ4МВ, изучить влияние состава полимера на физико-химические и физико-механические свойства.

**Материалы и методы**

Бактерии культивировали на среде Шлегеля ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – 9.1;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – 1.5;  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – 0.2;  $\text{Fe}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 0.25;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 0.2-1.0 (г/л);  $\text{Cu}$  2 г/л;  $\text{KOH}$  2г/л) с уменьшенной на 60% от потребности бактерий концентрацией азота в режиме накопления полимера ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 0.4 г/л).

Через каждые 24 часа отбирали пробы, для определения оптической плотности и сухого веса биомассы и делали добавки (масляная кислота и 4-гидроксивалерат). Оптическую плотность измеряли на фотоколориметре КФК-2МП, при разведении пробы дистиллированной водой 1:5 и  $\lambda=440$  нм (длина оптического пути 1 мм). Биомассу бактерий в культуре определяли весовым способом. Для этого аликвоты бактериальной суспензии объемом 10-25 мл, центрифугировали 10 мин при 6000g. Затем дважды отмывали клетки от солей дистиллированной водой и снова центрифугировали. Отмытые клетки переносили в бюксы, предварительно доведенные до постоянного веса. Бюксы сушили при температуре 105°C в сушильном шкафу в течение суток, охлаждали в эксикаторе и взвешивали. Биомассу бактерий определяли как разницу между весом бюкса с клетками и весом чистого бюкса.



Внутриклеточную концентрацию и состав полимера определяли хроматографией метиловых эфиров жирных кислот после метанолиза образца (навеска 20 мг) на хромато-масс-спектрометре GCD plus (“HewlettPackard”). Метанолиз проб полимера проводили следующим образом: к навеске сухой биомассы (20 мг) добавляли 3 мл внутреннего стандарта (0.5 мг бензойной кислоты/1 мл хлороформа), 2.55 мл метанола и 0.45 мл концентрированной  $H_2SO_4$  и кипятили под обратными холодильниками в течение 5 часов. По окончании метанолиза в колбу добавляли 3 мл дистиллированной воды. При этом происходило разделение жидкостей. Нижний хлороформенный слой использовали для хроматографического анализа.

### Результаты и обсуждение

В ходе экспериментов, при изменении концентрации добавок, наблюдалось изменение содержания биомассы и состава полимера.

Таблица 1. Синтез П(ЗГБ/ЗГВ/ЗГ4МВ) с использованием различных концентраций масляной кислоты и 4-метилвалерата.

Концентрация веществ, г/л		Биомасса, г/л	ПГА, %	Состав полимера, мол.%		
МК	4МВ			ЗГБ	ЗГВ	ЗГ4МВ
1	1	5,32	41,71	80,75	16,59	2,66
0,5	1	4,72	45,42	73,47	20,72	5,81
1	1	4,55	79,04	80,18	16,51	3,31
1	1,5	1,75	48,24	88,68	7,37	3,95
1	2	1,15	50,20	90,13	6,93	2,94

МК - масляная кислота; 4МВ - 4-метилвалерат.

В таблице 1 представлены результаты синтеза сополимера 3-гидроксibuтирата/3-гидроксивалерата/3-гидрокси-4-метилвалерата с использованием различных концентраций масляной кислоты и 4-метилвалерата. В первой серии опытов использовалась концентрация 4-метилвалерата - 1 г/л и различные концентрации масляной кислоты. Из результатов были выявлены наиболее подходящие концентрации МК (0,5 и 1 г/л). Вторая серия опытов была направлена на подбор оптимальной концентрации 4-метилвалерата, с задачей получить максимальное количество полимера с наибольшим содержанием ЗГ4МВ. Наиболее удачным из проведенных, стал опыт с использованием концентраций масляной кислоты - 1 г/л и 4-метилвалерата - 1 г/л, при этом максимальное содержание ПГА составило 79,04%. При этом выход ЗГБ составил 80,18мол.%, ЗГВ - 16,51мол.%, ЗГ4МВ - 3,31мол.%.

Таблица 2. Физико-химические свойства П(ЗГБ/ЗГВ/ЗГ4МВ)

Концентрации веществ		Мч, Да	Мв, Да	Д
МК	4МВ			
1	1	146373	2745433	1,8153
1	1,5	151000	3179367	2,1067
1	2	200220	4536867	2,2667

МК - масляная кислота; 4МВ - 4-метилвалерат. Мч - среднечисловая молекулярная масса; Мв - средневесовая молекулярная масса; Д - полидисперсность.

В таблице 2 представлены физико-химические свойства полимера, полученного при добавлении различных концентраций масляной кислоты и 4-метилвалерата.



### **Заключение**

В ходе работы были определены условия синтеза сополимера 3-гидроксibuтирата/3-гидроксивалерата/3-гидрокси-4-метилвалерата (ЗГБ/ЗГВ/ЗГ4МВ) при использовании в качестве источника углерода масляной кислоты и в качестве предшественника ЗГ4МВ - 4-метилвалерата. Ведется работа по синтезу линейки сополимерных образцов с различным содержанием мономеров ЗГВ и ЗГ4МВ, а также изучению влияния данных мономеров на физико-химические и физико-механические свойства.

### **Список литературы**

1. Volova T.G. Microbial polyhydroxyalkanoates – plastic materials of the 21<sup>st</sup> century (biosynthesis, properties, applications). New York: Nova Science Pub. Inc. – 2004. – 283 p.
2. Kim-Hou Chia, Tin-Fong Ooi, Azusa Saika, TakeharuTsuge, Kumar Sudesh. Biosynthesis and characterization of novel polyhydroxyalkanoate polymers with high elastic property by *Cupriavidus necator* PHB-4 transformant. // Polymer Degradation and Stability. – 2010.
3. Nyok-Sean Lau; TakeharuTsuge; Kumar Sudesh. Formation of new polyhydroxyalkanoate containing 3-hydroxy-4-methylvalerate monomer in *Burkholderia* sp. // Bioresource Technology. - 2011.
4. Azusa Saika, Yoriko Watanabe, Kumar Sudesh, Hideki Abe and TakeharuTsuge. Enhanced Incorporation of 3-Hydroxy-4Methylvalerate Unit into Biosynthetic Polyhydroxyalkanoate Using Leucine as a Precursor. // AMB Express. - 2011.



## МАГНИТНЫЕ И ПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ФОСФИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ю. А. Заварзина, Е. А. Ковалева

*Сибирский федеральный университет*

В настоящее время большое внимание уделяется созданию материалов для спинтроники, с прогрессом которой связывают будущее электроники. Особый интерес для исследователей представляют полуметаллические ферромагнетики, в которых наблюдается различие в проводящих свойствах для разных спиновых подсистем. Одной из весьма перспективных для спинтроники групп материалов являются тонкие пленки пниктидов переходных металлов. Так, теоретически было установлено наличие ферромагнетизма в монослоях CrN, в то время как объемный материал проявляет свойства антиферро- или парамагнетика [1].

В настоящее время фосфиды переходных металлов находят лишь ограниченное применение в качестве коррозионно-устойчивых покрытий, однако ряд их уникальных свойств обуславливает возросший в последнее десятилетие интерес к синтезу тонких пленок данных соединений. В то же время, электронные и магнитные свойства данных структур до настоящего момента не были изучены. Целью данной работы являлось, таким образом, восполнение указанного пробела.

В ходе работы при помощи теории функционала плотности (DFT) были изучены проводящие и магнитные свойства моно- и бислоев фосфидов Ti, V, Cr, Mn, Fe.

Установлено появление либо значительное увеличение магнитного момента при переходе от объемного материала к двумерной структуре для Cr, Mn, Fe. Расчет зонной структуры показывает наличие запрещенной зоны шириной 0,5 эВ у TiP,

в то время как остальные исследованные структуры обладают металлической проводимостью.



Рис.1. Структуры ячеек MnP и TiP

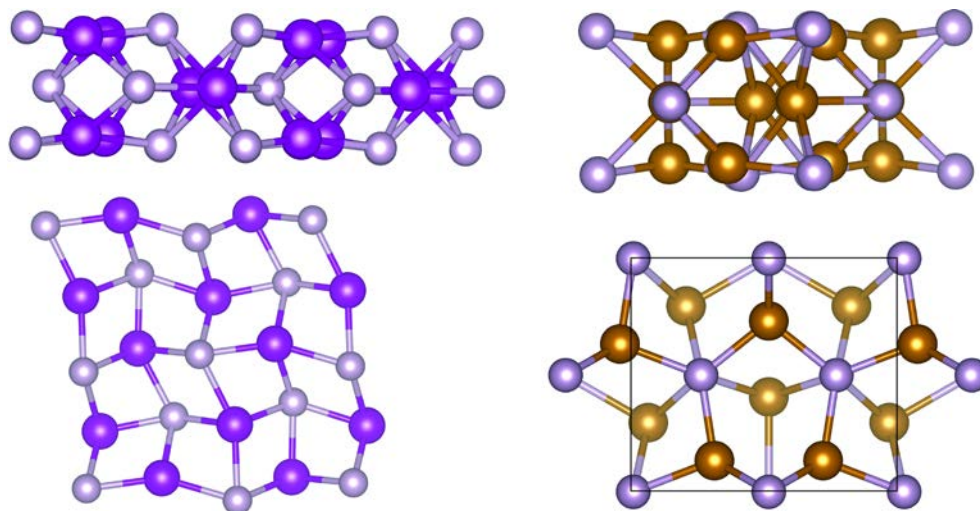
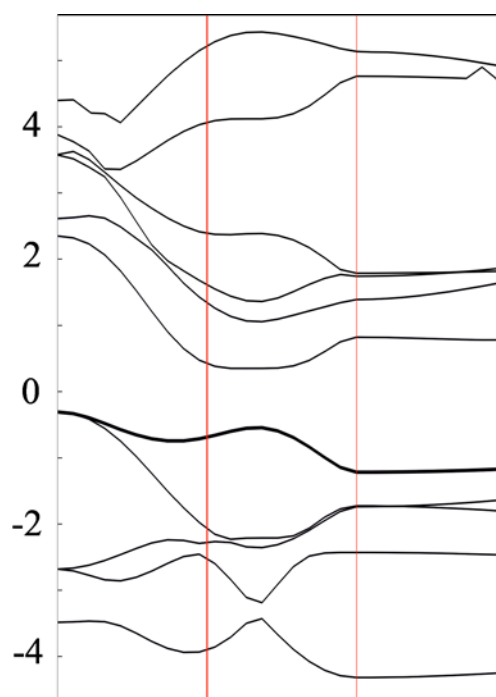


Рис.2. Зонная структура TiP



Работа выполнена в рамках Госзадания СФУ (грант № 16.1500.2014/К). Авторы благодарят Сибирский суперкомпьютерный центр СО РАН, Новосибирск за предоставленные вычислительные ресурсы.

1. Zhang, S. Robust ferromagnetism in monolayer chromium nitride / S. Zhang, Y. Li, T Zhao and Q. Wang // Sci. Rep. – 2014. – Vol.4. – P. 5241 (7).

Научный руководитель: канд. физ.-мат. наук А.А. Кузубов



## ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИД-ИОНОВ В НЕФТИ

Иванова А.А

научный руководитель канд. хим. наук, доцент Калякина О.П.

*Сибирский федеральный университет*

В наши дни из сырой нефти, которая содержит, по меньшей мере, 500 различных компонентов, с помощью перегонки и очистки получают сжиженный газ, бензин, дизельное топливо и топочный мазут, смазки, а также широкий спектр других продуктов. Она покрывает около 40% наших потребностей в энергии и используется в химической промышленности для выпуска пластмасс, текстиля и красителей, косметики, удобрений, моющих средств, строительных материалов и фармацевтических препаратов.

В нефтехимической промышленности особую важность имеет непрерывный контроль технологического процесса, качество продукта и состав любых потоков отходов.

Чрезмерное содержание хлоридов в нефти может привести к высоким скоростям коррозии нефтеперегонных установок и оказывать вредное влияние на используемые катализаторы, кроме того, соли, накапливаясь в остаточных нефтепродуктах - мазуте, гудроне и коксе, ухудшают их качество. Поэтому важно знать и уметь определять содержание неорганических хлоридов в нефти [1].

На практике хлорид-ионы определяют по ГОСТ 21534-76 «Нефть. Методы определения содержания хлористых солей». Стандартом устанавливаются два метода определения хлоридов в нефти: титрование водного экстракта и неводное потенциометрическое титрование (при массовой концентрации хлоридов в нефти свыше 10 мг/дм<sup>3</sup>) [2]. Для выполнения анализа требуется большой объем пробы – 100 мл на одно измерение, при анализе используется токсичный нитрат ртути(II), при потенциометрическом титровании потенциал индикаторного электрода после добавления титранта всегда устанавливается быстро.

Современный период исследований состава нефти характеризуется широким использованием в этих целях инструментальных методов физико-химического анализа [3].

Современным чувствительным, селективным, экспрессным и универсальным методом анализа неорганических ионов является ионная хроматография.

Целью данной работы является установление возможности ионохроматографического определения хлорсодержащих неорганических соединений в нефти.

Работу выполняли на высокоэффективном жидкостном хроматографе LC-20 Prominence с кондуктометрическим (CDD-10 Avp/10Asp) детектором в варианте двухколоночной (разделяющая колонка КанК-АСТ, 14 мкм; подавительная колонка СПС-SAC, 6 × 200 мм) ионной хроматографии. В качестве элюента применяли карбонатный буферный раствор (1,9 мМ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 1,7 мМ NaHCO<sub>3</sub>). Объем вводимой пробы 20 мм<sup>3</sup>. Скорость потока элюента составляла 1,7 мл/мин. Температура термостата колонки 33 °С. Управление прибором и обработку хроматограмм осуществляли с использованием программы LC-solution на персональном компьютере.

В ходе работы была исследована нефть Ванкорского месторождения.

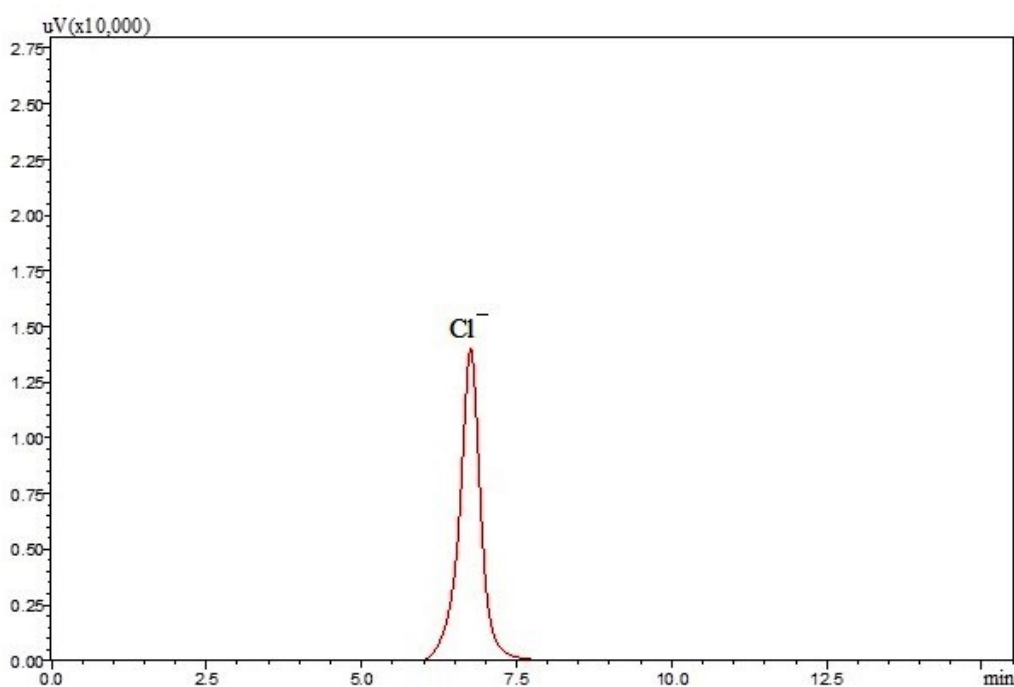
Для определения хлорсодержащих ионов в неорганических соединениях нефти пробу экстрагировали деионизованной водой. Соотношение по объему нефть: деионизованная вода составило 1:10.





Перед хроматографированием экстракт нефти (5 мл) поместили в делительную воронку вместимостью 50 мл, добавляли 2,5 мл гексана и экстрагировали в течение 10 минут. После расслоения смеси нижний (водный слой) фильтровали через шприцевой фильтр PTFEACRODISCCR 13. В делительной воронке оставляли 0,5 см<sup>3</sup> водного слоя, чтобы избежать попадания в колбу гексанового экстракта.

Идентификацию компонентов проводили по времени удерживания компонента, сравнивая хроматограмму образца и модельного раствора. Количественное определение проводили по площади пика. За окончательный результат принимали среднеарифметическое результатов трех параллельных определений. На рисунке 1 представлена хроматограмма хлорид-ионов концентрацией 5 мг/л. Из нее видно, что время удерживания хлорид ионов составляет  $t_{RCl^-} = 6,75$  минут



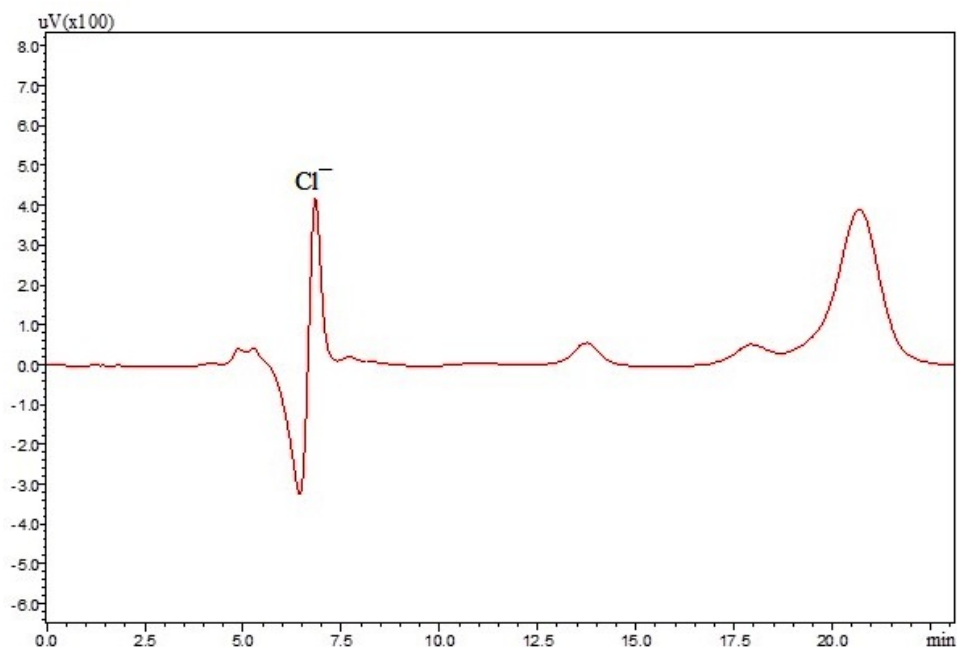
*Ионный хроматограф LC-20 Prominence (Shimadzu), детектор кондуктометрический. Разделяющая колонка 120×5 мм, заполненная сорбентом КанК-АСт 14 мкм, скорость подачи 1,0 мл/мин.*

*Состав элюента: 1,9 мМ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 2,4 мМ NaHCO<sub>3</sub>,*

*Рисунок 1. Хроматограмма раствора хлорид-ионов (5,0 мг/л)*

На рисунке 2 представлена хроматограмма экстракта нефти.

Провели определение хлоридов в экстракте нефти, концентрация хлоридов составила 0,98±0,03 мг/л.



*Ионный хроматограф LC-20 Prominence (Shimadzu), детектор кондуктометрический.  
Разделяющая колонка 120×5 мм, заполненная сорбентом КанК-АСт 14 мкм, скорость  
подачи 1,0 мл/мин.*

*Состав элюента: 1,9 мМ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 2,4 мМ NaHCO<sub>3</sub>*

*Рисунок 2. Хроматограмма экстракта нефти*

По полученным результатам можно сделать вывод о том, что хлориды, присутствующие в сырой нефти в виде неорганических соединений, могут быть проанализированы методом ионной хроматографии.

**ВИСМУТ- И НИКЕЛЬ- СОДЕРЖАЩИЕ МАНГАНИТЫ ЛАНТАНА****Каймиева О.С., Морозова М. В.****научный руководитель канд. хим. наук Буянова Е. С.***Уральский федеральный университет им. первого Президента России**Б.Н. Ельцина*

В настоящее время актуальной является проблема выбора подходящих электродов для висмутосодержащих твердых электролитов. Среди известных электродных материалов со смешанным типом проводимости особый интерес представляют перовскитоподобные оксиды  $ABO_{3-\delta}$  (где позиции А занимают редкоземельные и щелочноземельные металлы; позиции В – 3d-переходные металлы). Акцепторное допирование катионной подрешетки обеспечивает появление вакансий кислорода и, следовательно, обеспечивает высокие значения кислородно-ионной проводимости, а наличие в структуре элемента, способного к легкой смене степени окисления (3d-переходные металлы) – высокую электронную проводимость. Спорным вопросом является химическая и термическая совместимость перовскитоподобных электродных материалов с электролитами, в основном из-за формирования промежуточных фаз на границе раздела. Одним из традиционно используемых катодных материалов является  $LaMnO_3$  (LSM). Частичное замещение лантана висмутом может способствовать увеличению электронной проводимости, с одной стороны, а с другой стороны – минимизировать потери из-за образования новой фазы. Таким образом, висмут-замещенные манганиты-ферриты могут являться наиболее подходящими электродами для висмут-содержащих электролитов.

Настоящая работа посвящена получению твердых растворов общего состава  $La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$  различными методами, а также изучению структурных и физико-химических характеристик данных сложнооксидных материалов.

**Методика эксперимента**

Образцы были получены твердофазным методом синтеза. В качестве исходных были использованы оксиды  $La_2O_3$  (LaO-D),  $Bi_2O_3$  (99,9%),  $MnO_2$  (85%),  $NiO$  (95%).  $Mn_2O_3$  получали путем прокаливании  $MnO_2$  при температуре  $750^\circ C$ . Так как оксид лантана очень гигроскопичен, взвешивали его в теплом состоянии после прокаливании при  $1000^\circ C$ . Смеси оксидов тщательно перетирали в агатовой ступке с использованием этилового спирта в качестве гомогенизатора. Синтез проводили ступенчато в интервале температур  $600 - 1200^\circ C$ , время выдерживания на каждой стадии 8 часов.

Для проведения фазового и структурного анализа оксидных материалов использовали дифрактометр ДРОН-6 (Россия). Нахождение параметров элементарных ячеек проведено на компьютере с помощью специализированных программ: «FPeak», «Match», «Celref», идентификация фаз - с использованием картотек ICDD.

Определение размера частиц полученных порошков было проведено методом лазерной дифракции на анализаторе дисперсности SALD-7101 Shimadzu. ТГ/ДСК исследование было выполнено на приборе Netzsch STA-409. В качестве материала сравнения был использован  $Al_2O_3$ . Определение содержания элементов в образцах было выполнено с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) на спектрометре SOLAAR М6. Пористость спеченной при  $1200^\circ C$  керамики была определена методом гидростатического взвешивания.

Исследование морфологии поверхности и скола спеченных брикетов, а также энергодисперсионный микроанализ были проведены с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA.



## Результаты и обсуждение

Полученные соединения аттестованы с помощью РФА, по результатам которого установлено, что образцы обладают ромбоэдрической структурой (Пр.гр.  $R-3c$ ) либо орторомбической структурой (Пр.гр.  $Pbnm$ ). Рентгенограммы соединений представлены на рис.1. Рассчитанные параметры элементарных ячеек представлены в таблице 1 и таблице 2. Определено, что образец  $La_{0.8}Bi_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$  представляет собой смесь двух модификаций: ромбоэдрической и орторомбической. Состав  $La_{0.8}Bi_{0.2}Mn_{0.5}Ni_{0.5}O_{3-\delta}$  является многофазным.

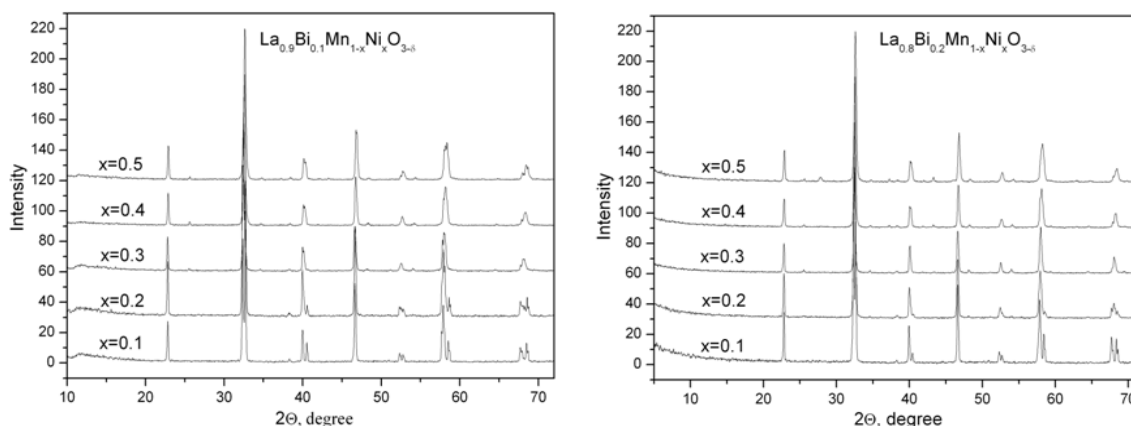


Рис. 1. Рентгенограммы соединений  $La_{0.9}Bi_{0.1}Mn_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$  (слева) и  $La_{0.8}Bi_{0.2}Mn_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$  (справа).

Таблица 1. Рентгенографические характеристики  $La_{0.9}Bi_{0.1}Mn_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ .

x	Пр. гр.	a, Å	b, Å	c, Å	V/Z, Å <sup>3</sup>
0.1	$R-3c$	5.529(8)	5.529(8)	13.34(7)	58.9(1)
0.2	$R-3c$	5.532(1)	5.532(1)	13.33(0)	58.8(8)
0.3	$Pbnm$	5.496(9)	7.792(1)	5.51(2)	59.0(3)
0.4	$Pbnm$	5.483(9)	7.762(7)	5.51(5)	58.7(0)
0.5	$Pbnm$	5.461(8)	7.744(8)	5.50(7)	58.2(5)

Исследование размера частиц порошков показало, что средний диаметр частиц варьируется в интервале 5-10 мкм. ТГ/ДСК исследование (рис.2) показало, что при температурах 780-1000°C происходит потеря массы порошка на 0.3%. Также при 244°C и 338°C происходит десорбция углекислого газа с поверхности образца. Объемная пористость спеченной керамики, определенная методом гидростатического взвешивания, находится в диапазоне 25-30%.

При исследовании с помощью растровой электронной микроскопии было показано, что по химическому составу порошкообразные образцы однородны,

формируются зерна различных размеров. Данные результаты согласуются с теми, что были получены для определения размеров частиц методом лазерной дифракции.

Таблица 1. Рентгенографические характеристики  $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ .

$x$	Пр.гр.	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V/Z, \text{Å}^3$
0.1	$R-3c$	5.531(1)	5.531(1)	13.37(3)	59.0(5)
0.2	$R-3c$	5.522(7)	5.522(7)	13.34(8)	58.7(7)
	$Pbnm$	5.500(7)	7.846(9)	5.50 (9)	59.4(5)
0.3	$Pbnm$	5.496(7)	7.823(6)	5.50(6)	59.2(1)
0.4	$Pbnm$	5.485(9)	7.837(3)	5.49(9)	59.1(1)
0.5	$Pbnm$	5.464(7)	7.868(2)	5.49(2)	59.0(3)

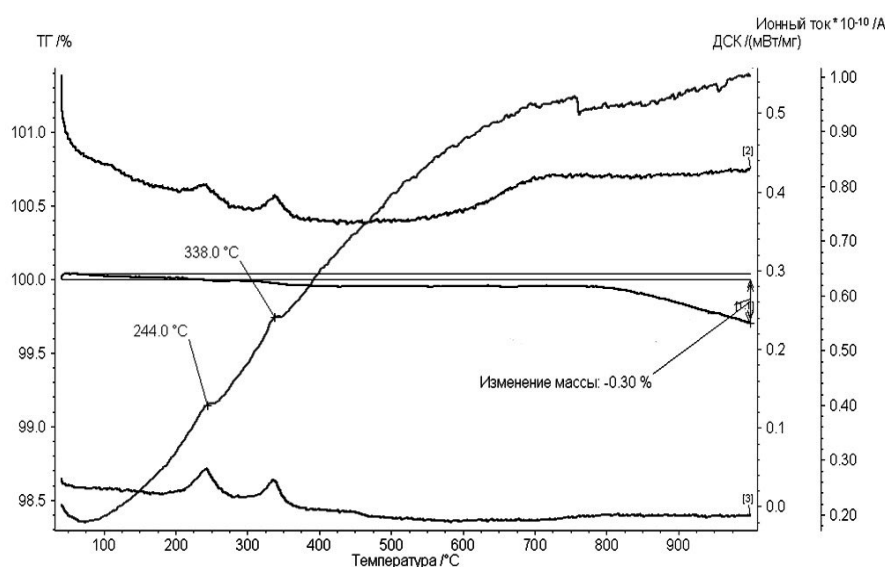


Рис.2. Результаты ТГ/ДСК исследования  $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .

### Выводы

Таким образом, были получены твердые растворы  $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  и определена их область гомогенности. Найдено, что полученные соединения кристаллизуются в ромбоэдрической модификации (Пр. гр.  $R-3c$ ) при малом содержании никеля и обладают орторомбической структурой (Пр. гр.  $Pbnm$ ) при большем содержании допанта. Показано, что допирование никелем приводит к стабилизации кислородной подрешетки манганита лантана до температуры 780 °C.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-00953, № 14-03-92605



## АНИОНООБМЕННЫЙ СИНТЕЗ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА (II) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНИОНИТА АВ-17-8

Кацебина О.А.

научный руководитель - канд. хим. наук Сайкова С. В.

*Сибирский федеральный университет*

Феррит кобальта  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  является одним из наиболее востребованных магнитных материалов, который широко применяется в электронике, телекоммуникационном оборудовании, электродвигателях [1].

Основными методами получения  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  являются твердофазный синтез из исходных оксидов, золь - гель методы и метод химического соосаждения. Для реализации твердофазного синтеза требуются высокие температуры обжига. Главным недостатком золь – гель метода является длительность проведения синтеза, так как в основе происходящих процессов лежит переход от коллоидного раствора (золя) к коллоидному осадку (гелю). Данный переход осуществляется в большом интервале времени. Метод химического осаждения прост и не требует дорогостоящей аппаратуры, а также позволяет снизить температуру термообработки. Однако полученные порошки, как правило, загрязнены ионами осадителя, что отрицательно сказывается на свойствах получаемых материалов. Одним из путей решения данной проблемы является использование для осуществления синтеза органических ионитов. Анионит в этом случае служит не только источником ионов-осадителей  $\text{OH}^-$ , но и поглощает мешающие ионы. В итоге продукт не содержит примесей и, следовательно, не нуждается в многократных операциях промывки и очистки.

Целью работы являлся подбор оптимальных условий синтеза  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  методом анионообменного осаждения из растворов хлоридных, нитратных и сульфатных солей с помощью сильноосновного анионита АВ-17-8 в  $\text{OH}^-$ -форме, исследование состава, строения и магнитных свойств образующегося продукта.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образование феррита кобальта из гидроксидов железа (III) и кобальта (II) протекает гораздо легче и при более низкой температуре вследствие их большей химической активности, чем при использовании в качестве прекурсоров оксидных систем. Важной задачей является обеспечение нужной чистоты прекурсоров. Исходя из этих соображений, для получения  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  выбрали метод анионообменного осаждения.

В работе использован гелевый сильноосновной анионит АВ-17-8 в  $\text{OH}^-$ -форме с размером зерна 0,25-0,5 мм, имеющий высокий доннановский потенциал, препятствующий проникновению катионов в фазу сорбента. Исходный анионит в  $\text{Cl}^-$  – форме обрабатывается 1М NaOH в течение 1 ч, затем 5-6 раз 2М NaOH также по 1 ч. Последняя порция выдерживается в течение суток. После чего промывается водой до  $\text{pH}=6-7$ . Анионит высушивается при температуре 60 °С и определяли его полную обменную ёмкость по 0,1 М HCl (ПОЕ 2,28 ммоль·экв г<sup>-1</sup>).

Все реагенты имели квалификацию «хч» и дальнейшей очистке не подвергались.

Двухступенчатая методика синтеза: 20,9 г (1,5-ный молярный избыток по отношению к сумме металлов) набухшего в воде анионита приводили в контакт с 16,7 мл 0,25 М  $\text{CoCl}_2$  при температуре 60 °С в течение 15 мин, затем в систему добавляли 33,3 мл 0,25 М раствора  $\text{FeCl}_3$ , 3 ч перемешивали на шейкере со скоростью 120 мин<sup>-1</sup>. После чего анионит отделяли, пропуская смесь через сито с диаметром отверстий 0,16 мм. Для отделения осадка проводили фильтрование на воронке Бюхнера под вакуумом.



Полученный осадок высушивали при 80 °С в сушильном шкафу. Осадок прокаливали при температуре 950 °С в течение 3 ч.

Одноступенчатая методика синтеза: 20,9 г набухшего в воде анионита одновременно приводили в контакт с 16,7 мл 0,24 М  $\text{CoA}_2$  и 33,3 мл 0,23 М раствора  $\text{FeA}_2$  (где  $\text{A}=\text{NO}_3, \text{Cl}, \frac{1}{2} \text{SO}_4$ ). В качестве лиганда в систему добавляли 5 мл  $\text{KSCN}$  или  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , затем 3 ч перемешивали на шейкере со скоростью 120  $\text{мин}^{-1}$  при 60 °С. После чего анионит отделяли, пропуская смесь через сито с диаметром отверстий 0,16 мм. Для отделения осадков проводили центрифугирование. Полученные осадки высушивали при 80 °С в сушильном шкафу и прокаливали при температуре 950 °С в течение 3 ч.

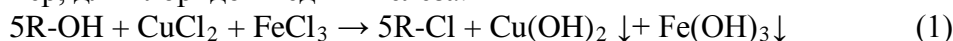
Концентрации кобальта (II) и железа (III) в растворах определяли с помощью комплексонометрического и иодометрического титрования.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре «ДРОН-3» в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Исследования СЭМ проводили с помощью растрового электронного микроскопа TM1000 и Hitachi S5500.

С целью определения времени полного осаждения гидроксидов кобальта (II) и железа (III), исследовали изменение электропроводности системы хлорид кобальта (железа) – анионит со временем на кондуктометре. В контакт с 16,7 мл 0,24 М  $\text{CoCl}_2$  (33,3 мл 0,24 М  $\text{FeCl}_3$ ) по отдельности приводили с 21,4 г набухшего в воде анионита. В растворы опускали электроды кондуктометра и снимали показания прибора сначала каждую 1 мин, затем через 5 мин до установления постоянного значения электропроводности (в течение 40-90 мин).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе анионообменного осаждения анионы раствора переходят в фазу анионита, замещаясь на ОН-ионы сорбента, а катионы  $\text{Co}^{2+}$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ) связываются в гидроксид, что приводит к снижению электропроводности раствора. Таким образом, по уменьшению электропроводности можно определять степень протекания реакции осаждения (например, для хлоридов меди и железа:



Было установлено, что для полного осаждения кобальта и железа (рисунок 1) требуется разное время.

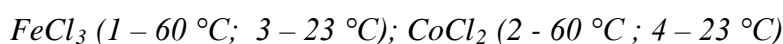
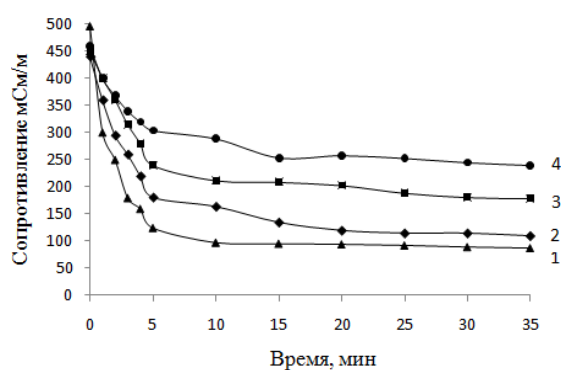


Рисунок 1. Зависимость электропроводности системы « $\text{CoCl}_2$  ( $\text{FeCl}_3$ ) -анионит в ОН-форме» от времени и температуры

Так, железо осаждается за 5-8 мин, а для осаждения кобальта требуется более 15 мин, что соответствует рН начала осаждения кобальта (6,6) и железа (около 2) при используемых концентрациях.



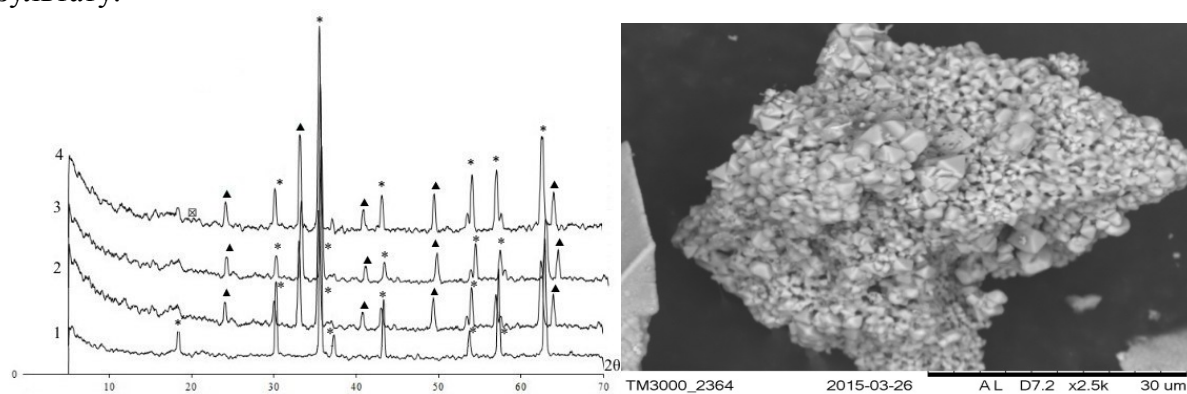
Исходя из того, что скорости реакции и pH осаждения кобальта (II) и железа (III) существенно отличаются, была использована двухступенчатая методика синтеза феррита кобальта, когда вся масса ионита сначала реагирует с раствором соли кобальта в течение 15 мин, а затем в систему добавляется раствор соли железа при 60 °С.

Результаты исследования прекурсора и продукта его прокаливания при температуре 900 °С приведены в таблице 1 (опыт 1).

Таблица 1. Условия и результаты анионообменного синтеза феррита кобальта

№ оп. T, °С	Анион исходных солей	n(Co), ммоль	n(Fe), ммоль	n(SCN <sup>-</sup> ), ммоль	n(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> ), ммоль	Элементный анализ прекурсора		Состав продуктов по данным РФА (рисунок 2)
						nCo <sup>2+</sup> /nFe <sup>3+</sup>	Анион соли	
1, 60	Cl <sup>-</sup>	4,17	8,32	-	-	0,28	не обн.	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2, 23	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3,51	7,66	1,25	-	0,30	не обн.	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3, 23	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3,51	7,66	-	1,25	0,34	не обн.	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4, 23	Cl <sup>-</sup>	4,0	7,66	-	1,25	0,38	не обн.	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5, 60	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5,85	7,66	-	1,25	0,48	не обн.	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

На рентгенограмме образца 1 (рисунок 2) наблюдаются дифракционные пики, соответствующие CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (основная фаза), а также непрореагировавшим Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Молярное отношение Co<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> в прекурсоре не соответствует стехиометрии. Таким образом, двухступенчатая методика осаждения не приводит к необходимому результату.



а)

б)

\*- фаза CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; ✓-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; ◻-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; ▲-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

1 – опыт 5, 2 – опыт 3, 3 – опыт 4, 4 – опыт 1

Рисунок 2. а) Рентгенограммы образцов, синтезированных в различных условиях  
б) Изображение частиц CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, полученных обжигом образца 4 при 950°С





В результате проведенных исследований было внесено изменение в методику синтеза: процесс осаждения вели в присутствии небольшого количества роданида калия или тартрата натрия (10 мол. % по отношению к сумме металлов), которые образуют комплексы средней силы с ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , что, по нашему мнению, снизит скорость гидролиза железа и обеспечит более равномерное осаждение кобальта и железа. Результаты синтеза представлены в таблице 1 (опыты 2-5).

Железо образует с роданид-ионами ряд комплексов различного заряда ( $K_1(\text{Fe}(\text{SCN})^{2+})=9,3 \cdot 10^{-4}$ ,  $K_2([\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+)=4,7 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_3([\text{Fe}(\text{SCN})_3]=2,3 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_4([\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-)=3,0 \cdot 10^{-5}$  [5], из которых наиболее устойчивым является незаряженный  $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$ , устойчивость комплексов кобальта с  $\text{SCN}^-$  мала. При указанных концентрациях лиганда в растворе должны преобладать положительно заряженные и нейтральные комплексы железа, однако, как показали наши исследования, около 20 % железа перешли в фазу анионита, возможно в результате молекулярной сорбции нейтрального комплекса. Т.о. стехиометрического соотношения  $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  в присутствии роданида калия добиться не удалось, кроме того, введение лиганда снижает степень осаждения металлов.

В опытах 3-5 уменьшали активность ионов  $\text{Fe}^{3+}$  за счет введения тартрат-ионов, которые с железом образуют ряд комплексов: ( $K_1=3,2 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_2=1,4 \cdot 10^{-12}$  [5]). В прекурсор в соответствии с диаграммой распределения железа (диаграмма не приведена), в данной области рН образуется смешанный комплекс  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{Tar})]^{2-}$ , но в фазе ионита доля металла не превышает 3%.

По данным РФА, в образцах 3-4 полученных в присутствии тартрата натрия, кроме феррита кобальта присутствует фаза оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

По данным СЭМ (рисунок 2б) частицы  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  полученные в результате опыта 4 имеют октаэдрическую форму и размеры от субмикронных до 3 микрон.

В случае опыта 5 удалось добиться стехиометрического соотношения  $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  (0,48), по данным РФА в спектре образца (рисунок 2а) присутствует чистая фаза феррита кобальта.

Образец 3 изучили методом магнитного кругового дихроизма. Измерения показали ферримагнитное поведение образца  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , что согласуется с литературными данными [4].

Итак, в ходе проделанной работы было установлено влияние различных факторов (температура, методика осаждения, природа исходной соли, природа аниона лиганда) на анионообменный синтез феррита кобальта и определены следующие оптимальные условия получения продукта: совместное осаждение гидроксидов кобальта (II) и железа (III) анионитом АВ-17-8 в ОН-форме из сульфатных солей в присутствии тартрата натрия (10 мол. %) при 60 °С, прокаливание прекурсора при 950 °С, в течение 3-х ч.

### Список литературы

1. Ильин. А. А. Синтез и каталитические свойства феррита кобальта в реакции разложения оксида азота (I). Ильин А. А, Румянцев Р.Н, Дубова И. А. химия и химическая технология том 55, 2012г.
2. Чалый, В.П. Гидроокиси металлов/ В.П. Чалый. – Киев: Наукова думка, 1972. – 163 с.
3. Вулих, А.И. Ионнообменный синтез/А.И.Вулих.-М.:1973.-232 с.
4. Pham D. Spinel cobalt ferrite by complex metric synthesis /Guus R, Dave H. - Journal of Magnetism and Magnetic Materials 295 (2005) 251–256.
5. Лурье А.А. Справочник по аналитической химии -М.: Химия, 1973.-С. 446.



## СИНТЕЗ 1,3 –ДИЭТИЛ-2-ТИБАРБИТУРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ (III)

Кеврина Е.О.

научный руководитель д-р хим. наук, проф. Головнев Н. Н.

*Сибирский федеральный университет*

Металл-органические гибридные материалы на основе лантаноидов обладают высокой монохроматичностью люминесцентного излучения, что находит применение в клинической диагностике и биотехнологии и ряде высокотехнологичных устройств. Комплексы также могут найти применение в высокотехнологичных устройствах: органических светодиодах, дисплеях, оптических усилителях, лазерах, люминесцентных панелях. Так оксид европия широко используется в трубках цветных телевизоров как активатор люминесценции красного фосфора ( $\text{Eu}^{3+}:\text{YVO}_4$ ), а в последние годы в качестве красного фосфора выступают оксид  $\text{Y}_2\text{O}_3$  или оксисульфид  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$  допированные Eu. Соединения европия также применяются в мониторах компьютеров, в рентгеновских экранах, ртутных лампах, нейтронных сцинтилляторах, детекторах заряженных частиц [1].

Тиобарбитураты обладают широким диапазоном фармакологических свойств, таких как анестезионные, седативные и противосудорожные. Производные тиобарбитуровой кислоты показывают противомикробную, противогрибковую, противовирусную и противоопухолевую активность [2].

Комплексообразование лантаноидов с производными 2-тиобарбитуровой кислоты практически не изучено, например, отсутствуют данные по комплексам 1,3 – диэтил-2-тиобарбитуровой кислоты (HDETBA) (рис. 1). HDETBA используется в материалах нелинейной оптики, в хроматографическом определении никотина и мочевыводящих метаболитов, а также в качестве альтернативного соинициатора фотополимеризации стоматологических материалов [3].

Цель настоящей работы – синтез, изучение свойств и структуры лантаноидов(III) с 1,3 –диэтил-2-тиобарбитуровой кислотой.

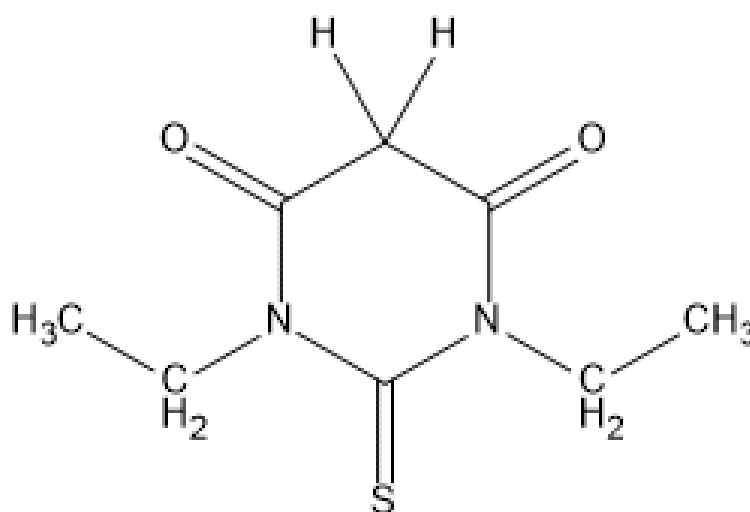
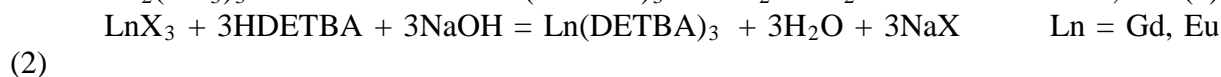
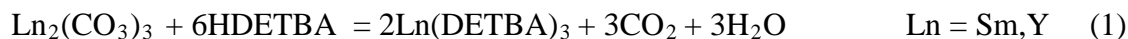


Рисунок 1.Графическая формула HDETBA

Так как HDETBA является полифункциональным лигандом, то можно ожидать формирования комплексов различного строения в зависимости от природы

центрального иона металла, что определяет научный интерес к исследованию ее взаимодействия с металлами.

При взаимодействии растворимых солей и карбонатов лантаноидов(III) с 1,3 – диэтил-2-тиобарбитуровой кислотой в водном растворе при pH = 4-6, получено 4 новых соединения согласно уравнениям реакций:



Индивидуальность синтезированных веществ подтверждена методом рентгенофазового анализа. Основные кристаллографические параметры соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1. Кристаллографические параметры комплексов  $\text{Ln}(\text{DETBA})_3$

Соединение	Пр. гр.	a, Å	b, Å	c, Å	α, град	β, град	γ, град	V, Å <sup>3</sup>
$\text{Sm}(\text{DETBA})_3$	P-1	11,789	11,162	24,308	83,9	72,3	78,25	2980,3
$\text{Eu}(\text{DETBA})_3$	P-1	11,021	11,881	12,731	100,9	109,7	101,16	1479,9
$\text{Gd}(\text{DETBA})_3$	P-1	11,851	14,840	11,134	107,6	101,7	118,50	1493,4
$\text{Y}(\text{DETBA})_3$	P-1	11,843	12,740	11,036	109,6	101,3	101,01	1478,0

Методом ТГА показано, что комплекс  $\text{Eu}(\text{DETBA})_3$  не содержит кристаллизационной воды (рис. 2). Поскольку объемы элементарных ячеек трех комплексов одинаковы, то их состав также одинаков. Объем элементарной ячейки  $\text{Sm}(\text{DETBA})_3$  почти в 2 раза больше, т.е. его состав также должен быть таким же.

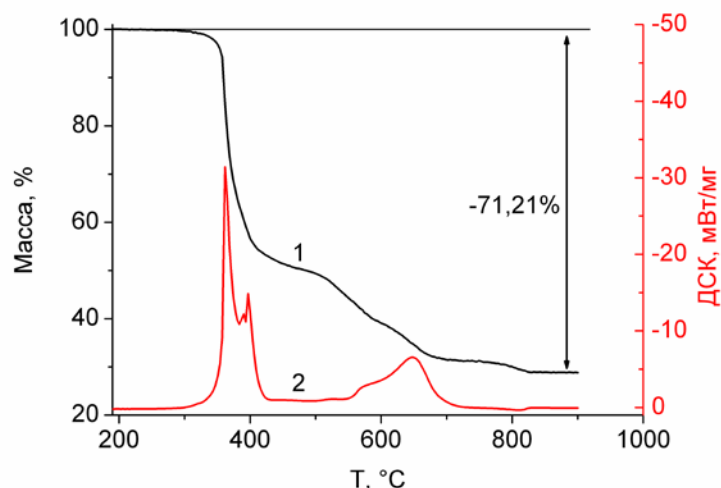


Рисунок 2. ТГ (1) и ДСК (2) кривые для  $[\text{Eu}(\text{HDTBA})_3]_n$

Конечным продуктом термического разложения по данным РФА является чистый  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ . Оксисульфаты  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  обладают большой емкостью по атомам кислорода и перспективны в качестве устойчивых к отравлению серой катализаторов реакции получения водорода из CO и  $\text{H}_2\text{O}$  [4-5]. Термическое разложение I представляет новый способ получения  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ .

Методом РСА определена структура комплекса  $[\text{Eu}(\text{DETVA})_3]_n$  (**I**). Все ионы  $\text{DETVA}^-$  координируются к  $\text{Eu}^{3+}$  через атомы кислорода, таким образом,  $\text{Eu}^{3+}$  окружен 6 атомами кислорода (диапазон длин связей 2,207(2)–2,249(3)Å) с образованием октаэдра. Октаэдры не соприкасаются между собой непосредственно, однако, они объединяются в бесконечный двумерный слой в плоскости  $ac$   $\mu_2\text{-O}_2\text{O}'$  мостиковыми ионами  $\text{DETVA}^-$  (рис. 3). Для упрощения рисунка 3, убраны группы  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  у ионов  $\text{DETVA}^-$ . Выделены циклические структуры, они обозначены буквой  $r$ , а в скобках приведена их размерность. Межмолекулярные водородные связи в структуре не обнаружены. Также отсутствуют  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия, так как минимальное расстояние между центрами колец  $\text{DETVA}^-$  равно 5,635(2) Å.

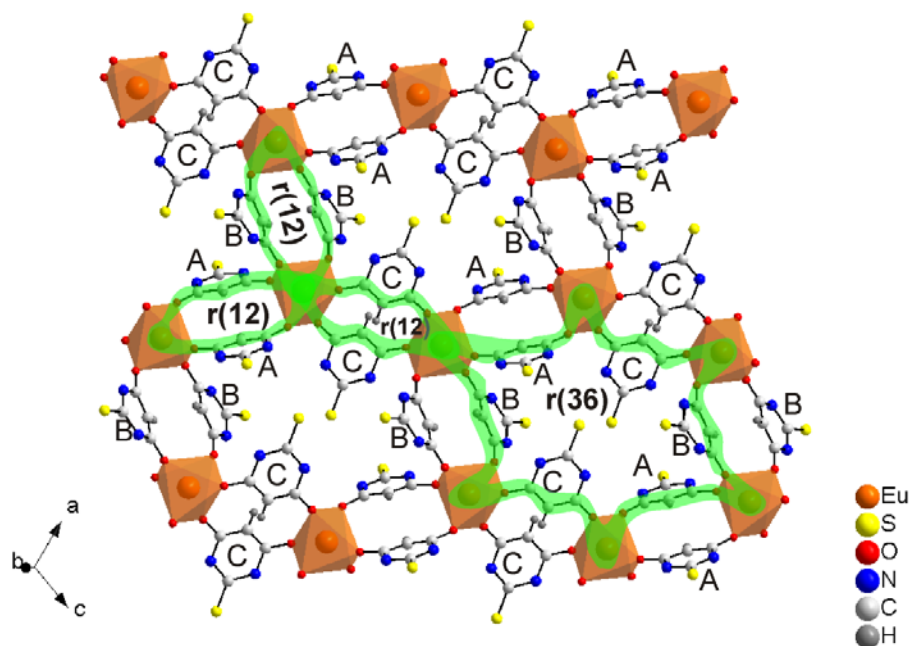


Рисунок 3. Структура слоя в плоскости  $ac$ , образованного октаэдрами  $\text{EuO}_6$  за счет мостиковых  $\text{DETVA}^-$

На рис. 4 приведены спектры фотолюминесценции воздушно-сухих **I** и продукта его термического разложения  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  при 77 К, полученные возбуждением при 273 нм (наиболее интенсивная полоса в спектре возбуждения). При комнатной температуре люминесценции образцов не наблюдается. Спектры фотолюминесценции обусловлены  $f$ - $f$ -люминесценцией  $\text{Eu}(\text{III})$ . Наблюдается полное совпадение наблюдаемых полос для **I** и  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  в диапазоне 500–750 нм.

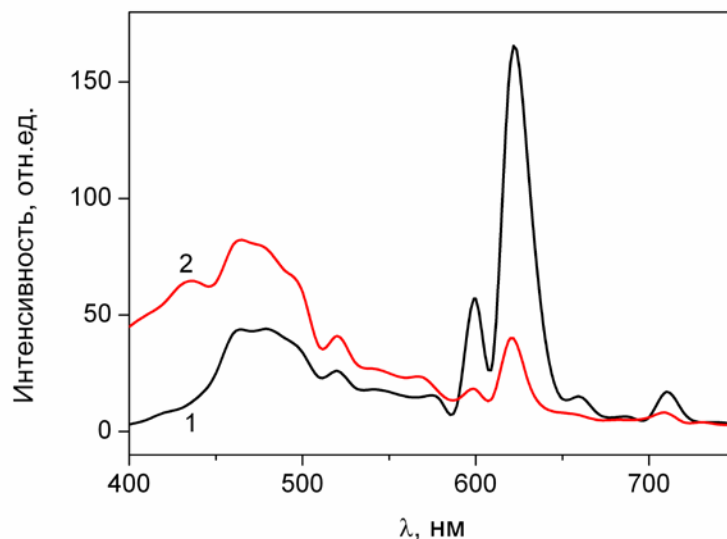


Рисунок 4. Спектры фотолюминесценции  $\text{Eu}(\text{DETBA})_3$  (1) и  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  (2)

Таким образом, синтезированы четыре новых соединения:  $\text{Sm}(\text{DETBA})_3$ ,  $\text{Eu}(\text{DETBA})_3$ ,  $\text{Gd}(\text{DETBA})_3$  и  $\text{Y}(\text{DETBA})_3$ . Их индивидуальность доказана методом рентгенографии, состав определен из результатов термогравиметрического анализа. Методом РСА определена структура комплекса  $[\text{Eu}(\text{DETBA})_3]_n$ . По данным РФА в результате термического разложения с 1,3 –диэтил-2-тиобарбитурата  $\text{Eu}(\text{III})$  образуется чистый  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ , обладающий важными люминесцентными и каталитическими свойствами.

#### Список литературы

1. Cotton S. Lanthanide and Actinide Chemistry. – UK, Uppingham, Rutland: Wiley, 2006. 263 p.
2. Yang Y., Zhao Q., Feng W., Li F. // Chem. Rev. – 2013. – 113, N 1. – P. 192–270.
3. Rocha J., Carlos L. D., Paz F. A. A., Ananias D. // Chem. Soc. Rev. – 2011. – 40. – P. 926–940.
4. Valsamakis I., Flytzani-Stephanopoulos M. // Appl. Catal. – 2011. – В 106. – P. 255–263.
5. Machida M., Kawamura K., Ito K., Ikeue K. // Chem. Mater. – 2005. – 17, N 6. – P. 1487–1492.





УДК543.426

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОДЕИНА В НЕКОТОРЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ

Е.В. Киреева<sup>1</sup>

научный руководитель д-р. хим. наук, проф. Качин С.В.<sup>1</sup>

научный руководитель химик-эксперт Немихин В.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет

<sup>2</sup>Красноярское краевое бюро судебно-медицинской экспертизы

Кодеин – алкалоид, выделенный из опия, многие годы применяется как слабое и противокашлевое средство центрального действия. Он служит компонентом ряда обезболивающих и противотемпературных лекарственных средств [1].

На основании Списка II «Перечня наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации» Федерального закона от 8 января 1998 года № 3-ФЗ «О наркотических средствах и психотропных веществах», кодеин (метилморфин), его соли и лекарственные препараты, в состав которых входит кодеин, отнесены к наркотическим средствам, оборот которых ограничен и в отношении которых устанавливаются меры контроля в соответствии с законодательством Российской Федерации [2].

Сложный состав препаратов вызывает определенные трудности идентификации и последующего количественного определения кодеина при проведении соответствующих экспертиз. В данном случае весьма перспективным может быть использование люминесцентного метода, который сочетает высокую чувствительность, селективность с простотой аппаратного оформления [3].

Цель настоящей работы – изучение спектролюминесцентных свойств кодеина для его определения в некоторых лекарственных препаратах.

В работе исследовали кодеинсодержащие препараты: “Пенталгин-Н”, “Пенталгин Плюс”, “Седальгин-Нео” и др. Эти препараты содержат в различных сочетаниях кодеин, метамизол натрия (анальгин), парацетамол, фенобарбитал, напроксен, пропифеназон и кофеин.

Извлечение кодеина из лекарственных препаратов проводили по методике [5].

Для активации люминесценции кодеина использовали 0,1 н раствор  $H_2SO_4$ . Спектры и интенсивность люминесценции исследуемых растворов регистрировали с использованием спектрофлуориметра «Флюорат-02 Панорама» (ООО «Люмэкс» Россия).

Анализ трехмерных спектров люминесценции исходных растворов кодеина в диапазоне 220 – 690 нм позволил выбрать оптимальную длину волны возбуждения ( $\lambda_{возб}$ ) 300 нм (рис. 1). Спектры люминесценции растворов кодеина представляют собой широкие бесструктурные полосы с максимумом ( $\lambda_{люм}$ ) при 345 нм (рис. 2). При этом максимальная интенсивность люминесценции наблюдается при pH = 2. В спектрах люминесценции “щелочных” извлечений из лекарственных препаратов наблюдается лишь свечение кодеина, что определяет возможность его определения в присутствии сопутствующих компонентов (рис. 3).



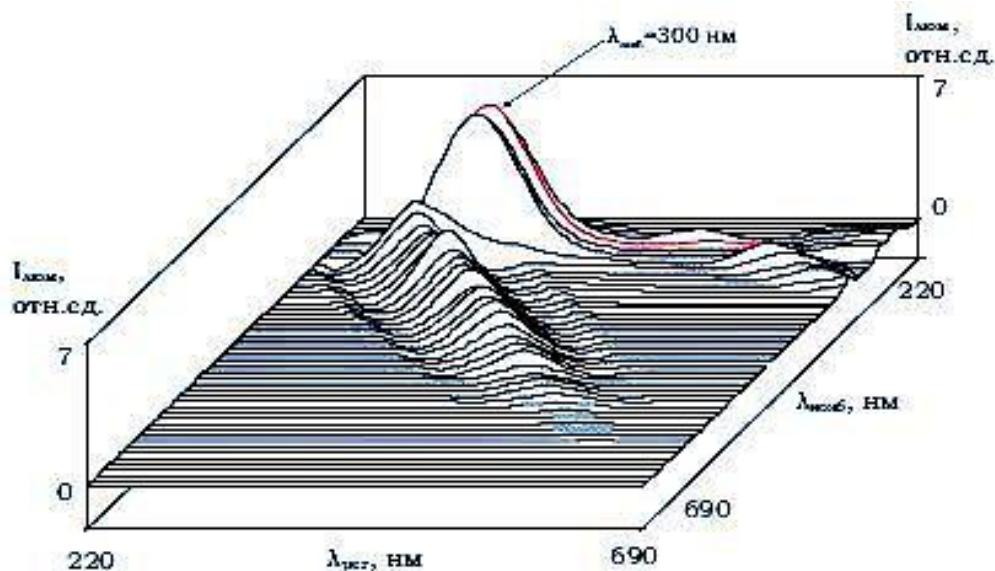


Рисунок 1. Трехмерный спектр люминесценции раствора кодеина (1 мг/л)

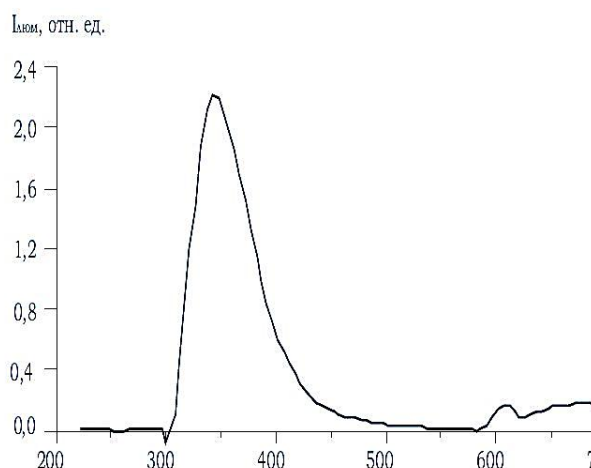


Рисунок 2. Спектр люминесценции раствора кодеина (1 мг/мл):  
 $\lambda_{\text{возб}} = 300 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{люм}} = 345 \text{ нм}$

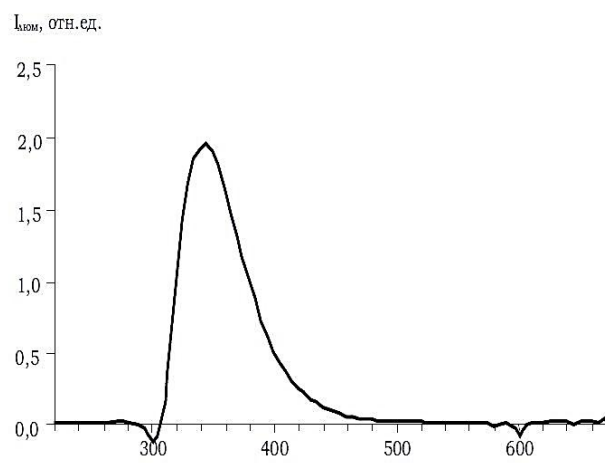


Рисунок 3. Спектр люминесценции «щелочного» извлечения из препарата «Пенталгин-Н»:  
 $\lambda_{\text{возб}} = 300 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{люм}} = 345 \text{ нм}$

В найденных оптимальных условиях ( $\lambda_{\text{воз}} = 300 \text{ нм}$ ;  $\lambda_{\text{люм}} = 345 \text{ нм}$ ) построен градуировочный график в диапазоне содержаний кодеина 25-1000 мкг/мл. Рассчитанный предел его обнаружения составил 3 мкг/мл. Оценку правильности результатов проводили методом «введено-найдено». Результаты определения кодеина в модельных растворах приведены в таблице 1. Получены удовлетворительные результаты, относительное стандартное отклонение не превышает 0,05 в условиях повторяемости. В «щелочных извлечениях» из лекарственных препаратов наблюдается лишь свечение кодеина, что определяет возможность его определения в присутствии сопутствующих компонентов.

Таблица 1. Результаты определения кодеина в модельных растворах (n=3, P=0,95)

Содержание кодеина (C±μ), мкг/мл		S	S <sub>r</sub>
Введено	Найдено		
40	42±5	2.0	0.05
200	207±18	7.4	0.04
400	411±35	14.0	0.04
600	591±46	18.6	0.03
800	782±56	22.4	0.03

Представляло интерес определить квантовый выход флуоресценции кодеина. Использовали стандартное вещество – бисульфат хинина в 1 н растворе серной кислоты с известным  $\varphi_{fl}=0,55$ . С этой целью готовили разбавленный раствор кодеина фосфата в 0,1 н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10<sup>-5</sup> М) и раствор хинина бисульфата в 1 н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Снимали спектры флуоресценции этих растворов при длине волны возбуждающего света  $\lambda_{возб}=366$  нм. С помощью компьютерной программы обработки находили площади под спектрами флуоресценции. Квантовый выход флуоресценции кодеина рассчитывали по уравнению:

$$\varphi_{fl_2} = \frac{S_2 \times A_1 \times n_2^2}{S_1 \times A_2 \times n_1^2} \times \varphi_{fl_1}, (1)$$

где S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> – площади под спектрами флуоресценции; A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> – оптические плотности растворов; n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub> – показатели преломления растворителей;  $\varphi_{fl_1}$ ,  $\varphi_{fl_2}$  – квантовые выходы флуоресценции соответственно стандартного вещества и кодеина.

Рассчитанный квантовый выход флуоресценции кодеина составил 0,01.

Полученные данные положены в основу методики люминесцентного определения кодеина в лекарственных препаратах с предварительным разделением компонентов смеси методом тонкослойной хроматографии. Методика успешно апробирована в анализе образцов лекарственных препаратов «Пенталгин-Н», «Пенталгин Плюс», «Седалгин Нео», что позволяют ее рекомендовать для использования в практике экспертных учреждений.

#### Список литературы

1. Веселовская Н.В., Коваленко А.Е. Наркотики: свойства, действие, фармакокинетика, метаболизм. М.: Триада - X, 2000. 206 с.
2. Катаев С.С., Зеленина Н.Б., Шилова Е.А. Определение дезоморфина в моче. Проблемы экспертизы в медицине. 2007. № 1. С. 32-36.
3. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2010. 1216 с.
4. Harvey D. Modern Analytical Chemistry. McGraw-Hill, 2000. 798 p.
5. Крамаренко В.Ф. Токсикологическая химия. Киев: Высшаяшкола, 1989. 447 с.





## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕРФЕЙСОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ПОДЛОЖКОЙ LSMO

Ковалева Е.А., Заварзина Ю.А.,  
научный руководитель д-р хим. наук Михалев Ю.Г.  
Сибирский федеральный университет

### Введение.

Замещенные манганиты лантана с общей формулой  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO) являются перспективными материалами спинтроники и спинкалоритроники, что обусловлено практически стопроцентной спиновой поляризацией данных материалов. На основе интерфейсов LSMO-графен были созданы высокоэффективные органические светодиоды (OLED) и спиновые клапаны. Многостенные углеродные нанотрубки, соединяющие электроды на основе  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , являющегося полуметаллом, демонстрируют высокое магнитное сопротивление, большое время жизни ориентированного спина, высокую скорость Ферми. Полученные экспериментальные результаты подтверждаются также данными квантовохимических расчетов. Тем не менее, следует отметить, что интерфейсы замещенных манганитов лантана с углеродными нанотрубками в настоящее время изучены недостаточно.

Целью настоящей работы являлось квантовохимическое исследование природы взаимодействия одностенных углеродных нанотрубок конфигураций «зигзаг» и «кресло» с поверхностью LSMO(001) и изучение электронной структуры и магнитных свойств указанных композитов.

### Методы и детали расчета.

Расчеты проводились в рамках формализма теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного функционала GGA PBE с поправкой Хаббарда (GGA+U), коррекцией ван-дер-ваальсова взаимодействия D3 Grimme в периодических граничных условиях. Параметры  $U=2$  и  $J=0.7$  эВ были выбраны на основании более ранних расчетов LSMO. Энергия обрезания плоских волн ( $E_{\text{cutoff}}$ ) во всех расчетах равнялась 450 эВ. Оптимизация геометрии исследованных композитов велась до значения остаточных сил, действующих на атомы, менее  $0,01$  эВ/Å. Обратное пространство в первой зоне Бриллюэна автоматически разбивалось на сетку по схеме Монхорста-Пака. Все расчеты проводились при помощи программного пакета VASP.

На начальном этапе работы была смоделирована элементарная ячейка  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ , имеющая псевдокубическую структуру типа перовскита. Полученное в тестовых расчетах с количеством  $k$ -точек вдоль каждого из направлений  $12 \times 12 \times 12$  значение вектора трансляции ( $3.886$  Å) хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными ( $a=3.876$  Å и  $a=3.87$  Å), а также результатами предыдущих расчетов ( $a=3.89$  Å).

Пластина LSMO состоит из трех слоев MnO, двух LaO и завершающего верхнего слоя SrO. Каждый атом Mn окружен шестью атомами кислорода, Sr и La имеют по четыре координирующих атома. При этом атомы La и Sr образуют отдельные слои и расположены в центре кубов, образованных MnO. Согласно имеющимся экспериментальным и теоретическим данным, поверхность LSMO в большинстве случаев оканчивается слоем SrO, что было учтено при проведении расчета.

С целью обеспечения наилучшего совпадения структурных параметров исследуемых нанотрубок и подложки в расчете были использованы два типа суперячеек LSMO:  $8 \times 1 \times 1$  ( $a=31.09$  Å,  $b=3.88$  Å,  $c=30.00$  Å) в случае CNT(9,0) и  $6 \times 2 \times 1$



( $a=23.32 \text{ \AA}$ ,  $b=7.77 \text{ \AA}$ ,  $c=30.00 \text{ \AA}$ ) для расчета интерфейса с CNT(5,5). Во избежание взаимного влияния образцов в соседних ячейках вдоль направления  $c$  был задан вакуумный промежуток  $>10 \text{ \AA}$ . Количество  $k$ -точек вдоль наименьшего периодического направления  $b$  (прямой решетки) составило 6 и 2 для разных суперячеек, соответственно; вдоль направлений  $a$  и  $c$  - 1.

Проводящие углеродные нанотрубки хиральности (9,0) были расположены относительно поверхности LSMO (001) следующим образом: а) атом Sr расположен под связью C-C (конфигурация *bond*); б) атом Sr расположен в центре шестиугольника (конфигурация *hexagon-1*); в) атомы кислорода расположены в центре шестиугольника и под связью C-C (конфигурация *hexagon-2*). Следует отметить, что разница между параметрами решетки LSMO и периодом нанотрубки приводит к значительному сжатию последней (~9%).

Также были рассмотрены близкие к (9,0) по размерам проводящие углеродные нанотрубки хиральности (5,5) (диаметр трубок 7,05 и 6,97  $\text{ \AA}$ , соответственно). Для системы CNT(5,5)/LSMO была рассмотрена конфигурация *hexagon-1*, которая оказалась наиболее энергетически выгодной в случае CNT(9,0)/LSMO. В результате несовпадения структурных параметров пластины LSMO и трубки последняя также несколько деформирована (величина растяжения ~5%).

### Обсуждение результатов.

Значения энергии и длины связей свидетельствуют о наличии слабого ван-дер-ваальсова взаимодействия между углеродными нанотрубками и пластиной LSMO. Наиболее энергетически выгодной в системе CNT(9,0)/LSMO является конфигурация *hexagon-1*. Атом стронция в этом случае несколько смещается от центра шестиугольника в процессе оптимизации геометрии, что обуславливает меньшую длину связи. Тем не менее, конфигурация *bond* энергетически невыгодна, несмотря на также небольшую длину связи. В системе CNT(5,5)/LSMO подобного смещения не происходит.

Таблица 1. Энергии и длины связей композитов CNT/LSMO

Composite	CNT(9,0)/LSMO			CNT(5,5)/LSMO
	<i>hexagon-1</i>	<i>hexagon-2</i>	<i>bond</i>	
Энергия связи, эВ	-0.5663	-0.3468	1.0213	-2.0710
Длина связи, $\text{ \AA}$	2.830	3.023	2.898	3.123

Согласно результатам анализа электронной структуры исследуемых композитов, в обоих случаях существенные изменения по сравнению с LSMO отсутствуют. Несмотря на практически полную спиновую поляризацию композитов, характерную также и для пластины LSMO, парциальные плотности нанотрубок для разных спиновых подсистем имеют одинаковую интенсивность. Картины пространственного распределения спиновой плотности также свидетельствуют об отсутствии спиновой поляризации нанотрубок. Следует отметить, однако, что деформация нанотрубок приводит к перераспределению в них электронной плотности, заселению вакантных зон и изменению уровня Ферми. Схожий эффект наблюдается также и при взаимодействии с пластиной LSMO. В частности, при растяжении нанотрубки хиральности (5,5) отмечается появление запрещенной зоны шириной ~0,2 эВ, в то



время как нанотрубка с оптимальным вектором трансляции является проводником. Взаимодействие с поверхностью LSMO (001), в свою очередь, приводит к заметному смещению пиков электронной плотности. Тем не менее, рассчитанная величина спиновой поляризации нанотрубки (5,5) на уровне Ферми весьма незначительна (~1,7%). Аналогичные изменения электронной структуры происходят также и при деформации углеродной нанотрубки (9,0): ее сжатие приводит к значительному смещению уровня Ферми, а взаимодействие с пластиной LSMO – к размытию пиков. Спиновая поляризация в этом случае не превышает 0,3%. Таким образом, несмотря на значительное влияние, оказываемое подложкой на электронную структуру расположенных на них углеродных нанотрубок, сколько-нибудь существенной разницы в заселении различных спиновых подсистем в этом случае не наблюдается. Электронная структура пластины LSMO при взаимодействии с углеродными нанотрубками практически не претерпевает изменений.

### **Заключение.**

В ходе работы были теоретически исследованы интерфейсы пластины замещенного манганита лантана  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}$  с углеродными нанотрубками конфигураций «кресло» и «зигзаг». Рассмотрены три различных варианта расположения нанотрубки хиральности (9,0) относительно атомов подложки. Наиболее энергетически выгодная для данной системы конфигурация была рассмотрена также для трубки хиральности (5,5). Установлено наличие слабого ван-дер-ваальсова взаимодействия между LSMO и нанотрубками. Различие в структурных параметрах исходных компонентов ведет к заметной деформации обеих нанотрубок, что, в свою очередь, сказывается на их электронной структуре. В то же время, электронная структура пластины остается практически неизменной. Показано, что несмотря на практически полную спиновую поляризацию композитов как целого, обусловленную присутствием LSMO, поляризации углеродных нанотрубок в данном случае не происходит, в отличие от, например, интерфейсов с ферромагнитными поверхностями Co(0001) и Ni(111). Тем не менее, искусственное модифицирование поверхности путем напыления Mn может коренным образом поменять свойства интерфейса и требует более детального изучения.





УДК 543.4

## **СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ И ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

**Ковтунова Е.В.; Лысенкова Е.С.; Кузьмин А.П.**  
**научные руководители канд. хим. наук Калякина О.П.,**  
**канд. хим. наук Калякин С.Н.**  
*Сибирский федеральный университет*

В настоящее время нефть добывается и транспортируется из отдаленных районов на нефтеперерабатывающие заводы, расположенные вблизи рынков сбыта. И хотя лишь незначительная часть этой нефти попадает в окружающую среду, тем не менее, до сих пор актуальной является проблема анализа нефтепродуктов в местах их утечки и аварийного разлива [1].

Определение нефти и нефтепродуктов в воде осуществляют различными хроматографическими и спектроскопическими методами; суммарное содержание нефтепродуктов (НП) определяют гравиметрией. Однако каждый из перечисленных методов не позволяет получить полную картину качественного и количественного состава НП, присутствующих в природных водах, поэтому необходимо применять группу методов [2].

Для идентификации НП успешно используется ИК-спектроскопия. Определение проводится в жидкой фазе после экстракции НП малополярными растворителями, которые, как правило, токсичны. По сравнению с обычной жидкостной экстракцией твердофазная экстракция сокращает время пробоподготовки, уменьшает расход растворителей [3]. Нами предложено определять НП на поверхности сорбента после твердофазной экстракции, используя для детектирования метод ИК-спектроскопии.

Операция сорбционного концентрирования позволяет добиться заданной чувствительности, а получение пригодной для измерения аналитической формы концентрата на поверхности сорбента повышает экспрессность и экономичность соответствующих методик.

Цель работы – выбор условий сорбционного концентрирования НП с использованием твердотельного чувствительного элемента (ТЧЭ) для дальнейшего детектирования методом ИК-спектроскопии.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Выбор оптимального материала для ТЧЭ.
2. Выбор условий сорбции НП на поверхности ТЧЭ.
3. Исследование мешающего влияния различных компонентов анализируемых водных систем на определение НП методом твердофазной ИК-спектроскопии.

### **Экспериментальная часть**

Исходный раствор нефтепродуктов (10 г/л) готовили следующим образом: в колбу вместимостью 50 мл помещали 0,5 г турбинного (индустриального) масла и доводили до метки ацетоном. Для построения градуировочного графика готовили эмульсии с концентрациями 2; 4; 8; 16; 24; 32; 36; 38; 40 мг/л. Для этого в колбу на 500 мл помещали 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 1,8; 1,9; 2 мл исходного раствора соответственно и доводили до метки дистиллированной водой.

При выборе материала для ТЧЭ использовали полипропиленовую, полиэтиленовую, фторопластовую, полиуретановую пленки и поликарбонат. Из них



вырезали полоски размером 35x35 мм, промывали ацетоном и просушивали при комнатной температуре. Далее ТЧЭ помещали в ИК-спектрометр «Nicolet 380» (ЦКП СФУ) и проводили измерения спектров пропускания в диапазоне частот 500 – 4000 см<sup>-1</sup>.

### Обсуждение результатов эксперимента

Установлено, что полиэтилен, полипропилен, полиуретан волокнистый и поликарбонат имеют полное светопоглощение в области 2700 – 3200 см<sup>-1</sup>, обусловленное валентными колебаниями СН<sub>3</sub>- и -СН<sub>2</sub>- групп. Для определения НП в воде в качестве ТЧЭ рекомендован фторопласт (рисунок 1), так как он имеет высокое светопропускание в этой области и удовлетворяет всем требованиям к сорбентам, которые используются в твердофазной ИК-спектроскопии.

В дальнейшем для изготовления ТЧЭ использовали фторопластовую пленку, из которой вырезали диски диаметром 16 мм. При использовании прямоугольных матриц более интенсивная сорбция НП наблюдается в углах ТЧЭ, что приводит к снижению аналитического сигнала и уменьшению воспроизводимости.

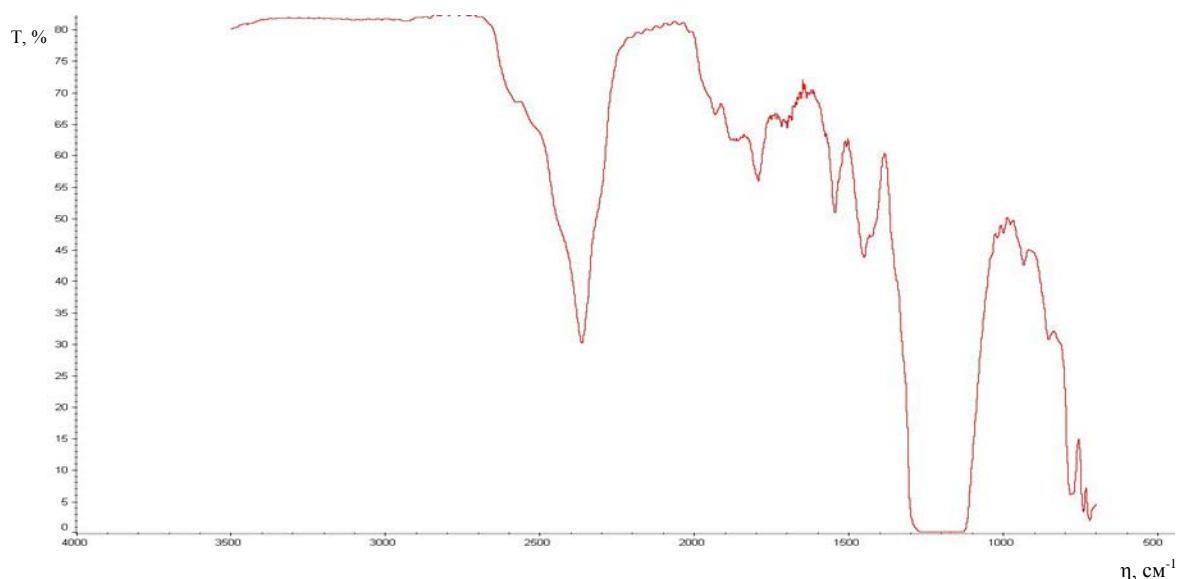


Рисунок 1. ИК – спектр пропускания фторопласта

За аналитический сигнал принимали высоту пика в ИК-спектре ТЧЭ, измеренную при частоте 2920 см<sup>-1</sup>. (пик характеристических частот алканов, алкенов, циклоалканов и аренов). Определения проводили в двух параллелях.

Чтобы построить градуировочную зависимость, находили среднее значение аналитического сигнала для каждой концентрации. Градуировочный график для определения НП в воде приведен на рисунке 2.

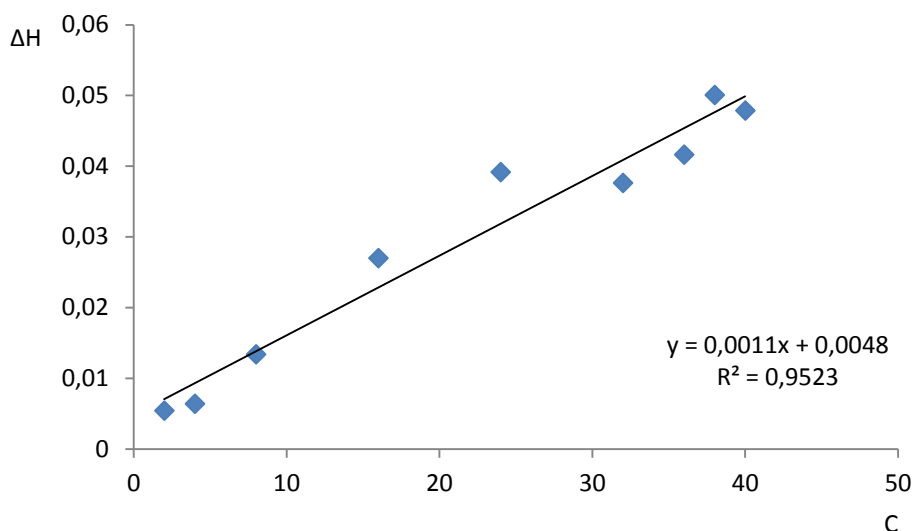


Рисунок 2. Градуировочный график для определения НП в воде методом твердофазной ИК-спектроскопии

Некоторые метрологические характеристики предложенного подхода и сравнение со стандартной методикой приведены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение некоторых характеристик разработанной и стандартной методик

Характеристика	Методика	
	ГОСТ Р 51797-2001	Твердофазная ИК-спектроскопия
Диапазон измеряемых концентраций, мг/м <sup>3</sup>	0,05 - 50	1 - 40
Время анализа	> 60 мин	15 мин
Коэффициент корреляции	-	0,9759

Таким образом, разработанный подход отличается от стандартной методики экспрессностью, отсутствием токсичных растворителей, уступает в чувствительности. Может быть рекомендован для определения НП в сточных водах.

### Заключение

Предложен вариант определения НП в воде, заключающийся в концентрировании НП из воды твердофазной экстракцией с применением в качестве сорбента фторопластовой пленки и детектировании на поверхности сорбента методом ИК-спектроскопии.

Градуировочный график для определения НП в воде методом твердофазной ИК-спектроскопии, построенный в координатах высота пика в ИК – спектре на частоте 2920 см<sup>-1</sup> – концентрация НП в воде, в мг/л линеен в диапазоне 1 – 40 мг/л (10 – 400 ПДК).

Для увеличения чувствительности и воспроизводимости методики рекомендуется использовать в качестве аналитического сигнала сумму площадей пиков в ИК-спектре на основных характеристических частотах.

#### **Список использованных источников**

1. Fingas, Mervin F. Oil spill science and technology: prevention, response and cleanup/ F. Mervin Fingas. – Oxford: Gulf Professional Publishing, 2011. – 1156 с.
2. ГОСТ Р 51797-2001. Вода питьевая. Метод определения содержания нефтепродуктов. – URL:<http://vsegost.com/Catalog/67/6787.shtml> (Дата обращения 20.12.2013).
3. Проблемы техносферной безопасности-2012: материалы международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов, Москва, 10 апреля 2012г. – М.: Академия ГПС МЧС России, 2012. – С. 206 – 208.
4. Леоненко, И.И. Методы определения нефтепродуктов в водах и других объектах окружающей среды (обзор)/ И.И. Леоненко, В.П. Антонович, А.М. Андрианов// Методы и объекты химического анализа. – 2010. – Т. 5, № 2. – С. 58 – 72.
5. Ильичев, И.С. Основы физико-химического анализа продуктов нефтепереработки и нефтехимического синтеза: электронный учебно-методический комплекс/ И.С. Ильичев, М.А. Лазарев, А.А. Щепалов. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. – 163 с.



## ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В СРЕДЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА $TiO_2$

Колпакова Ю. В.<sup>1</sup>

научный руководитель канд. хим. наук Гарынцева Н. В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет

<sup>2</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН

Большие масштабы производства целлюлозы во всем мире приводят ежегодно к попаданию в окружающую среду миллионов тонн вредных соединений. В связи с этим актуальна задача создания принципиально новых способов получения целлюлозы, которые связаны с разработкой новых процессов делигнификации древесины, обеспечивающих повышение выхода и улучшения качества целлюлозы, а также экологическую безопасность ее производства.

В качестве альтернативных методов все чаще применяются каталитические методы делигнификации древесины. С целью уменьшения загрязнения окружающего фона применяются катализаторы и экологически чистые реагенты, такие как молекулярный кислород, пероксид водорода, озон. Такой процесс обычно проводится в среде органических кислот или спиртов.

В ИХХТ СО РАН разработан метод окислительной делигнификации древесины в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода». Ранее было установлено, что при делигнификации древесины осины [1], пихты [2] и лиственницы [3] пероксидом водорода в среде уксусной кислоты в присутствии сернокислотного катализатора возможно получение качественных волокнистых продуктов. Недостатком данного метода является проведение процесса при повышенных температурах (120 – 140 °С) и давлении, а также использование коррозионно-активной серной кислоты, которая способна ускорять реакции гидролиза полисахаридов древесины.

Целью данной работы являлось изучение возможности получения качественной целлюлозы делигнификацией древесины березы пероксидом водорода в среде уксусной кислоты в присутствии катализатора  $TiO_2$  и определение оптимального режима процесса делигнификации.

Делигнификацию измельченной древесины березы осуществляли в стеклянном реакторе, снабженном механической мешалкой и обратным холодильником. Раствор для делигнификации готовили из смеси ледяной уксусной кислоты, содержание которой варьировали от 15 до 35% масс., пероксида водорода от 3 до 6 % масс. Значение параметра гидромодуля составляло 5, 10 и 15. В качестве катализатора использовали промышленный  $TiO_2$  в количестве 1% масс. от массы древесины. Процесс осуществляли в течение 4 часов при постоянном перемешивании и температуре 100 °С.

После делигнификации твердый остаток отделяли от щелока фильтрованием на воронке Бюхнера, промывали до нейтральной реакции промывных вод, высушивали до воздушно-сухого состояния и анализировали. Определение содержания лигнина и легкогидролизуемых полисахаридов проводили по общепринятым методикам [4].

Влияние концентрации реагентов и гидромодуля (ГМ) процесса на выход и состав целлюлозного продукта представлены на рисунках 1-3, где 1 – выход целлюлозного продукта; 2 – содержание целлюлозы; 3 – содержание гемицеллюлозы; 4 – содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте.





Установлено, что значительное влияние на содержание лигнина в целлюлозном продукте оказывает начальная концентрация пероксида водорода в растворе (рисунок1). При невысокой начальной концентрации пероксида водорода (3% масс.) образуется целлюлозный продукт с повышенным содержанием остаточного лигнина (7,8 % масс.) Увеличение концентрации  $H_2O_2$  до 6 % масс. приводит к резкому снижению содержания остаточного лигнина в целлюлозном продукте – до 0,7 % масс. При этом выход целлюлозного продукта снижается на 10 % с 67,5 % до 56,5 % масс.

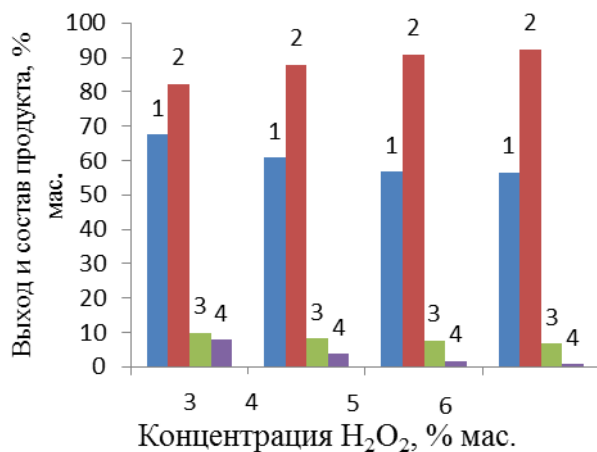


Рисунок 1. Влияние концентрации пероксида водорода на выход и состав целлюлозного продукта.  $CH_3COOH$  – 25 % масс., ГМ 10,  $\tau$  - 4 часа

Из представленных на рисунке 2 данных следует, что при содержании уксусной кислоты 15 % масс. наблюдается недостаточная степень делигнификации, полученный целлюлозный продукт содержит 7,2 % масс. остаточного лигнина. Увеличение начальной концентрации уксусной кислоты до 25 % масс. приводит к снижению содержания лигнина в целлюлозном продукте до 1,5 % масс. Дальнейшее увеличение содержания уксусной кислоты в растворе до 35 % масс. уменьшает массовую долю остаточного лигнина в продукте до 0,5 %.

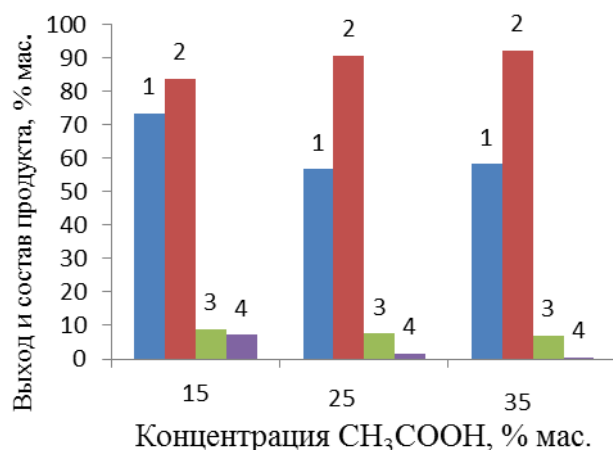


Рисунок 2. Влияние концентрации уксусной кислоты на выход и состав целлюлозного продукта  $H_2O_2$  – 5 % масс., ГМ 10,  $\tau$  - 4 часа

Как следует из представленных на рисунке 3 данных, гидромодуль процесса (отношение жидкость / твердое) является важным параметром, позволяющим

регулировать выход целлюлозного продукта и содержание в нем остаточного лигнина. При гидромодулях 10 и 15 образуется целлюлозный продукт с низким содержанием остаточного лигнина 3,7 % масс. и 0,8 % масс. соответственно.

Уменьшение величины гидромодуля до 5 увеличивает выход целлюлозного продукта до 70,2 % масс., но снижает его качество. Вероятно, что высокое содержание лигнина в целлюлозном продукте (9,2 % масс.) является следствием затруднения диффузии окисляющего реагента в межклеточное пространство и отвода продуктов окисления лигнина в раствор [2].

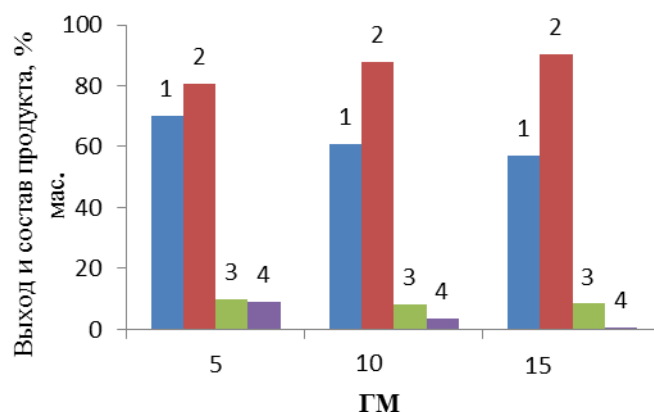


Рисунок 3. Влияние гидромодуля процесса на выход и состав целлюлозного продукта при концентрации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  25% и  $\text{H}_2\text{O}_2$  - 4%.

Согласно полученным данным, наибольшее влияние на выход и состав целлюлозного продукта оказывает концентрация пероксида водорода и ГМ процесса.

Таким образом, при оптимизации процесса делигнификации древесины березы, на основании предварительных опытов, в качестве независимых переменных выбраны следующие факторы:  $X_1$  – концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  в растворе, %;  $X_2$  – гидромодуль процесса делигнификации. Остальные условия: температура 100 °С, продолжительность делигнификации 4 часа, концентрация  $\text{CH}_3\text{COOH}$  25 % масс., концентрация  $\text{TiO}_2$  – 1 % масс. Каждый эксперимент осуществляли дважды и проводили в соответствии с планом ПФЭ типа  $2^2$ .

В качестве параметров оптимизации выбраны:  $Y_1$  – выход целлюлозного продукта, % от массы исходной древесины;  $Y_2$  – содержание целлюлозы в целлюлозном продукте, %;  $Y_3$  – содержание остаточного лигнина, %;  $Y_4$  – содержание гемицеллюлоз в целлюлозном продукте, %.

Задача оптимизации по получению целлюлозы из древесины березы имеет ограничение области поиска в факторном пространстве:  $3,0 \leq X_1 \leq 6,0$ ;  $5 \leq X_2 \leq 15$ , целевая функция  $Y_1 \rightarrow \max$ ; ограничение другого выходного параметра:  $Y_3 \leq 3,0$ .

Задача решена средствами программы Excel. Значения факторов и прогнозируемые величины выходных параметров при оптимальных условиях:

$$X_1 = 3,9 \%; X_2 = 10,9; Y_1 = 60,2 \%; Y_2 = 88,2 \%; Y_3 = 3,0 \%; Y_4 = 8,16 \%.$$

На основании математического моделирования были определены условия получения микрокристаллической целлюлозы с содержанием остаточного лигнина  $\leq 3,0$  %: концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  3,9 %, гидромодуль – 10,9. Прогнозируемые в этих условиях выход продукта и содержание в нем целлюлозы составляет 60,2 и 88,2 % соответственно.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено влияние условий окислительной делигнификации древесины березы пероксидом водорода в среде уксусной кислоты в присутствии катализатора  $\text{TiO}_2$  на выход и состав целлюлозных продуктов. Показано, что с повышением концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  и гидромодуля процесса делигнификации снижается выход целлюлозного продукта и содержание в нем остаточного лигнина.

2. Осуществлена оптимизация параметров каталитической окислительной делигнификации древесины березы, обеспечивающих получение с приемлемым выходом целлюлозного продукта с низким содержанием остаточного лигнина. Установлено, что оптимальными являются следующие условия делигнификации: температура 100 °С, концентрации пероксида водорода 3,9 % масс., уксусной кислоты 25 % масс., гидромодуль 10,9, продолжительность 4 часа. В указанных условиях получен целлюлозный продукт с выходом 60,2 % масс, 88,2 % масс. целлюлозы и 3 % масс. остаточного лигнина.

### Список литературы

1. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Kozlov I.A. et.al. New catalytic processes for a sustainable chemistry of cellulose production from wood biomass // *Catalysis Today*. 2002. V. 75. P. 211–217.

2. Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Kuznetsov B.N., Yatsenkova O.V. et.al. Environmentally friendly catalytic production of cellulose by abies wood delignification in «acetic acid – hydrogen peroxide – water» media // *Chemistry for Sustainable Development*. 2003. V. 11. P. 141–147.

3. Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н., Александрова Н.Б. и др. Получение арабиногалактана, дигидрокверцетина и микрокристаллической целлюлозы с использованием механохимической активации // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2005. Т. 13. С. 261–269.

4. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: Учебное пособие для вузов. — М.: «Экология», 1991.—320 с.



**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ****Кондусова Олеся Сергеевна****научный руководитель: Шарыпов Виктор Иванович***Институт химии и химических технологий СО РАН**Сибирский федеральный университет*

Повышенное использование добываемого углеводородного топлива, снижение запасов, а также экологические последствия от его потребления указывают на актуальность производства и применения новых технологий получения биотоплив из возобновляемого растительного сырья, особенно из древесины. В мире синтезируется около 200 млрд т древесной биомассы в год, что превышает ежегодную мировую добычу нефти, природного газа и угля. Изготовление синтетических топлив, может являться прогрессивной областью использования древесного сырья. В странах с большими ресурсами растительной биомассы уже на данный момент осуществляется промышленная и опытно-промышленная реализация некоторых процессов термохимической и микробиологической переработки биомассы в спирты, жидкие и газообразные топлива, при этом трансформации подвергается в основном целлюлозная составляющая древесины [1]. Получаемые жидкие продукты могут использоваться в качестве жидкого топлива [1, 2]. Одним из основных направлений комплексной переработки биомассы древесины считается термическое растворение. Эффективность терморастворения значительно возрастает при осуществлении процесса в условиях сверхкритического (флюидного) состояния реакционной среды. Сверхкритические среды – хорошие растворители, так как одновременно могут обладать высокой диффузионной способностью и низкой вязкостью. Варьирование давления и температуры в критической области может использоваться для регулирования сольватирующей способности веществ, что важно при химической переработке биополимеров растительного происхождения. В последние годы проведены исследования термического растворения в суб- и сверхкритическом этаноле древесины бука [4, 5], рисовой шелухи в присутствии катализатора HZSM-5, травянистого растения «Dunaliella tertiolecta», жомы сахарного тростника в температурном интервале 200-450 °С и давлении 2,0-72 МПа, водоросли вида «спирулина» в сверхкритическом этаноле при 270 °С. В перечисленных выше работах следует отметить высокий положительный эффект от применения в процессе флюидного состояния реакционной среды. Полученные жидкие продукты могут использоваться в качестве топлива для получения тепловой энергии, компонентов синтетических моторных масел, для химической переработки в компоненты моторных топлив.

Известно, что интенсивная механическая обработка приводит к разрушению структуры древесины и деструкции ее макромолекул [3]. Ранее нами было показано, что механохимическая активация древесины осины в аппарате АГО-2 сопровождается снижением ее кристаллической упорядоченности и увеличением ее реакционной способности в процессе кислотно-каталитического гидролиза.

Цель данной работы – исследовать процесс термического растворения в среде этанола, находящегося в сверхкритических условиях, древесины осины, подвергнутой механохимической обработке в мельнице-активаторе АГО-2.

В работе использовали древесину осины, содержащую: 46,3 – целлюлозы, 20,4 – лигнина; 24,1 – гемицеллюлоз; 3,6 – водорастворимых веществ, 5,2 – экстрактивных веществ; 0,5 – золы. Древесину измельчали до размеров частиц менее 4 мм и высушивали при 100 °С до влажности менее 1 мас.%. В качестве катализатора использовали высококремнеземный цеолит в H форме (НВКЦ-60) с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$



синтезированный в лабораторных условиях в ИХН СО РАН. Его удельная поверхность составляла 276 м<sup>2</sup>/г, объем пор 0,11 см<sup>3</sup>/г. Катализатор добавляли к древесине в количестве 10 мас.%. Древесину и её смесь с катализатором подвергали механической обработке в энергонапряженной мельнице-активаторе АГО-2 в сухом виде в течение 30 минут при ускорении, развиваемом мельщиками телами 60 g.

Исходная древесина и образцы после механической обработки исследовались с использованием сканирующего микроскопа ТМ-3000 «Hitachi».

Термические свойства образцов древесины исследовали методом ТГА с использованием прибора «NetzschSTA 449F1» в температурном интервале от 30 до 900 °С при скорости нагрева образца 10 °С/мин в потоке аргона. Загрузка образца составляла ≈ 6 мг, использовался корундовый тигель.

Термическое превращение древесины в среде этанола проводили во вращающемся автоклаве ёмкостью 0,25 л. В автоклав помещали 5 г древесины или ее смесь с цеолитом в зависимости от условий эксперимента. количество загружаемого этанола составляло 15 мл. Сосуд автоклава закрывали, продували аргоном для удаления воздуха и нагревали до 350 °С. Данное значение температуры было выбрано по результатам исследования древесины осины термогравиметрическим методом и примерно соответствует основному максимуму потери массы на дифференциальной кривой. Продолжительность эксперимента составляла 60 минут. Рабочее давление в автоклаве изменялось в интервале 7,0-9,2 МПа, в зависимости от добавок катализатора и способов его введения.

После завершения процесса, продукты превращения количественно извлекали из автоклава вымыванием этанолом и последовательно экстрагировали этанолом и водой. Далее из экстрактов отгоняли растворитель, остаток высушивали под вакуумом до постоянного веса и определяли его выход. Выход продуктов, выкипающих до 180 °С, определяли по разности: 100 мас.% – (выход водорастворимых продуктов + выход этанолрастворимых продуктов, кипящих выше 180 °С + выход газообразных продуктов).

В процессе активирования исходной древесины осины в мельнице-активаторе АГО-2 в выбранных условиях происходит резкое уменьшение размера частиц и значительные изменения в структуре древесного вещества. Наблюдается фибрилляция пучков волокон, разрыв и деформация волокон либриформа и трахеид, значительное разрушение и деформация стенок крупных сосудов. Совместное активирование с цеолитом приводит к уменьшению размеров частиц катализатора и их закреплению на поверхности древесины, вероятно, в результате механического вдавливания под воздействием мельщиков тел.

По данным исследования образцов древесины методом ТГА на дифференциальной кривой термического превращения исходной древесины наблюдается основной пик потери массы при 367 °С и плечо в области 250 – 310 °С (Рис.1). Наличие последнего обычно связывают с термическим превращением гемицеллюлоз, включающих наиболее лабильные кислородсодержащие связи [4]. Механохимическое активирование исходной древесины и совместное с цеолитом механохимическое активирование приводят к смещению пика основной потери массы в область более низких температур на 20 °С и 32 °С соответственно (Табл.1).

В процессе термического превращения древесины в среде сверхкритического этанола механохимическое активирование в АГО-2 в выбранных условиях приводит к заметному увеличению степени конверсии древесины (рис.2). Добавка цеолита не приводит к увеличению степени конверсии древесины. Его каталитический эффект заключается в существенном увеличении выхода фракции жидких продуктов, выкипающих до 180 °С, за счет снижения выхода фракции этанолрастворимых продуктов, кипящих выше 180 °С и водорастворимых продуктов. При этом эффект выше при использовании



совместного активирования НВКЦ-60 и древесины, в этом случае выход легкокипящей фракции увеличивается более, чем в 2 раза по сравнению с опытом без катализатора. Отмеченная закономерность может быть связана как с более дисперсным распределением НВКЦ-60 по поверхности частиц древесины, так и с изменением текстурных характеристик и кислотных свойств цеолита типа ВКЦ в процессе его обработки в энергонапряженных мельницах–активаторах [5].

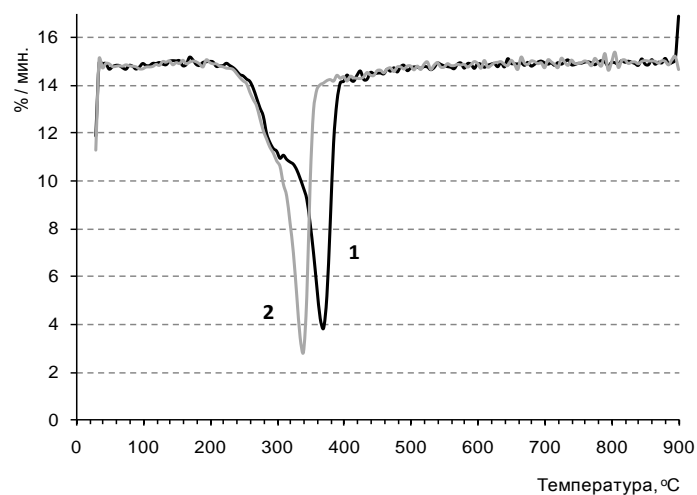
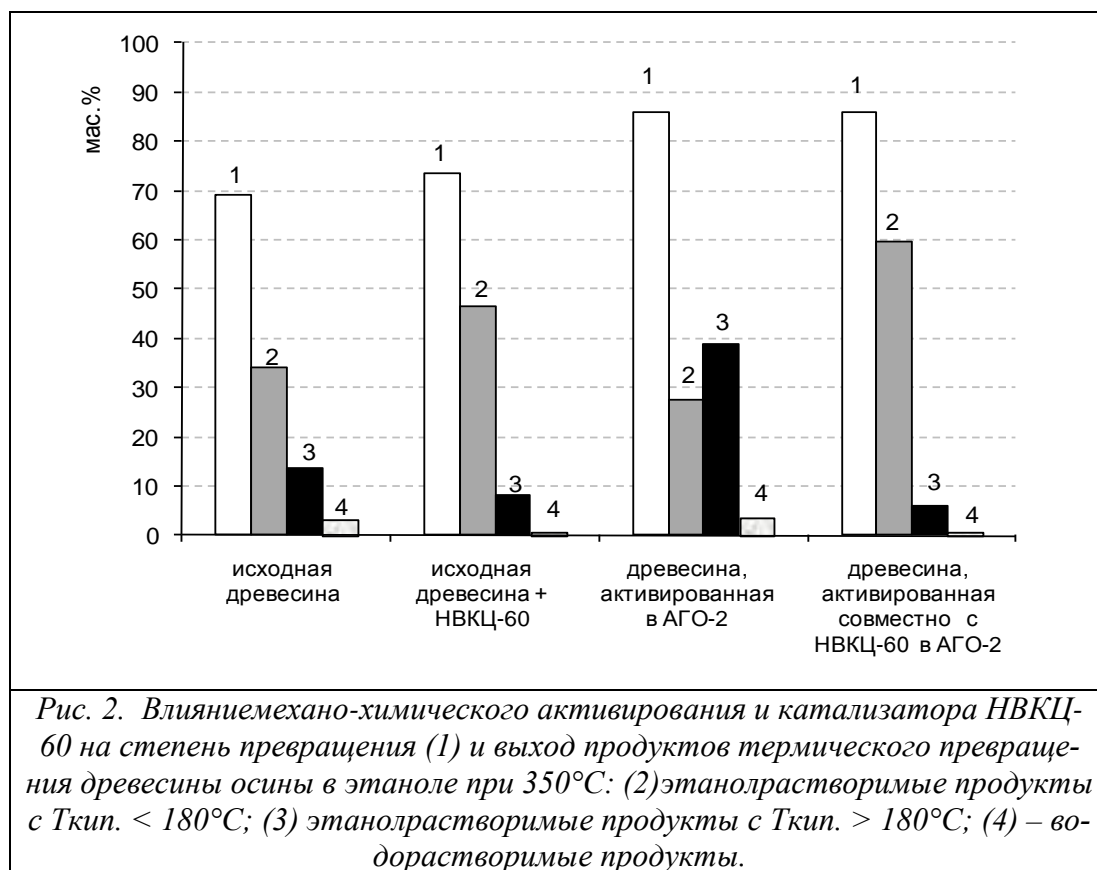


Рис. 1. Дифференциальная кривая потери массы образцов 1. Исходной древесины; 2. Образца древесины, подвергнутой активированию в АГО-2 в смеси с НВКЦ - 60.

Основные параметры проведения ТГА Таблица 1.

Образец	Температурный интервал пика основного термического разложения, °С			Потеря органической массы при температуре завершения основного термического разложения, %
	T <sub>начала</sub>	T <sub>мах</sub>	T <sub>завершения</sub>	
Исходная древесины	250	367	395	69
древесина, активированная в АГО-2	250	347	390	69
Древесина + НВКЦ-60 активированные в АГО-2	250	335	380	70



### Выводы

1. Установлено, что совместное механохимическое активирование древесины осины и высококремнеземного цеолита в Н-форме с силикатным модулем 60 (НВКЦ-60) приводит к резкому уменьшению размера частиц компонентов смеси, дисперсному распределению цеолита по поверхности древесины и разрушению основных структурных компонентов древесины.

2. Показано, что совместное активирование древесины осины и НВКЦ-60 приводит к изменению термических свойств полученного образца, что проявляется в смещении основного пика дифференциальной кривой потери массы на 32 °С и изменению его формы.

3. Исследуемый метод механохимического активирования приводит к увеличению степени конверсии древесины осины в процессе ее термопревращения в среде сверхкритического этанола. Установлен компонентный состав этанолрастворимых продуктов.

### Список литературы

1. Nelson V. Introduction to Renewable Energy. CRC Press, 2011. P. 384
2. Матковский П.Е., Алдошин С.М., Троицкий В.Н., Яруллин Р.С., Смирнов М.Н., Борисов А.А. Современная энергетика // Альтернативная энергетика и экология – ISJAEE. 2007. № 11. С. 31-75.
3. Барамбойм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М. : Химия, 1978. 383 с.
4. Кислицын А.Н. Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы. М.: Лесн. пром-сть, 1990. 312 с.
5. А.В. Восмериков, Л.М. Величина, Л.И. Восмерикова, Л.Л. Коробичина, Г.В. Иванов Применение механохимических технологий в цеолитном катализе. Химия в интересах устойчивого развития 10 (2002) С.45-51



**ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ  $V_2O_3$** **Кузнецова Н.В.,****научный руководитель канд. хим. наук Денисова Л.Т.***Сибирский федеральный университет*

Материалы на основе оксида бора привлекают к себе внимание исследователей благодаря своим физико – химическим свойствам. Оксид бора  $V_2O_3$  – один из важнейших стеклообразователей и материалов для флюсов. Расплавы, богатые  $V_2O_3$ , обладают достаточно высокой вязкостью и имеют тенденцию к стеклообразованию и представляют интерес для создания на их основе кристаллических материалов и стекол для нелинейной оптики, лазерной и оптоволоконной техники и др. [1]. Указанные области применения предъявляют высокие требования к качеству борсодержащих оксидных материалов. Получение и выращивание монокристаллов и стекол осуществляют из жидкой фазы. Оксидные расплавы, в состав которых входят даже малые добавки оксидов тяжелых металлов являются агрессивными жидкостями и способны разрушать конструкционные материалы, которые участвуют в синтезе. Материал тигля может растворяться и оказывать существенное влияние на свойства получаемых оксидных соединений [2].

Поэтому изучение контактного взаимодействия расплавов на основе  $V_2O_3$  с малым содержанием оксида висмута твердыми Au, Ag представляет как научный, так и практический интерес.

Несмотря на то, что материалы на основе оксида  $V_2O_3$  широко используются на практике, свойства материалов с малым содержанием оксида висмута мало изучены, в литературе имеется много данных с содержанием оксида висмута свыше 10 мол.%. Поэтому целью работы является исследование контактного взаимодействия расплава 99 мол.%  $V_2O_3$  - 1 мол.%  $Bi_2O_3$  с твердыми Au и Ag.

Характеристикой межфазного взаимодействия являются угол смачивания и работа адгезии.

Эксперименты по смачиванию Au и Ag изучены методом лежащей капли при раздельном нагреве образца и подложки. Для этого в нагретую до заданной температуры печь вводили образец в тигле из BeO. После выдержки в течение 15 минут каплю выливали на подложку и сразу начинали фотосъемку. Фотографировали капли цифровой камерой Canon EOS 400 Digital с разрешением 10.1 MP с использованием специальных колец насадок. Изображения капель, получаемых в эксперименте, обрабатывали на компьютере. Для приготовления образцов использовали  $V_2O_3$  и  $Bi_2O_3$  (ос. ч), Au и Ag – 99.99.

На рис. 1 и 2 представлены данные по смачиванию твердых Au и Ag. Следует отметить, что при своей температуре плавления, в момент контакта расплава с твердыми подложками, угол смачивания для Au составил  $91^\circ$ , а для Ag был равен  $37^\circ$ . Если в момент контакта расплава с золотом наблюдается несмачивание твердой поверхности, т. е.  $\theta > 90^\circ$ , то для серебра  $\theta < 90^\circ$ . Можно видеть, что при дальнейшем контакте, как для золота, так и для серебра, наблюдается сильное уменьшение краевых углов, в течение малого времени ( $\tau \approx 500$  с), при  $\tau > 500$  с значения  $\Theta$  не изменяются. Принимая последние значения  $\Theta$  за равновесные, было изучено влияние температуры на смачивание подложек расплавом  $Bi_2O_3 + 1$  мол. %  $V_2O_3$ . Эти результаты показаны на рис. 3. Можно отметить, что в системе ( $Bi_2O_3 + 1$  мол. %  $V_2O_3$ ) – Au значения  $\Theta$  при  $T > 953$  К практически не изменяются, тогда как при смачивании серебряной подложки





наблюдается уменьшение краевых углов смачивания с ростом температуры (923 – 968 К).

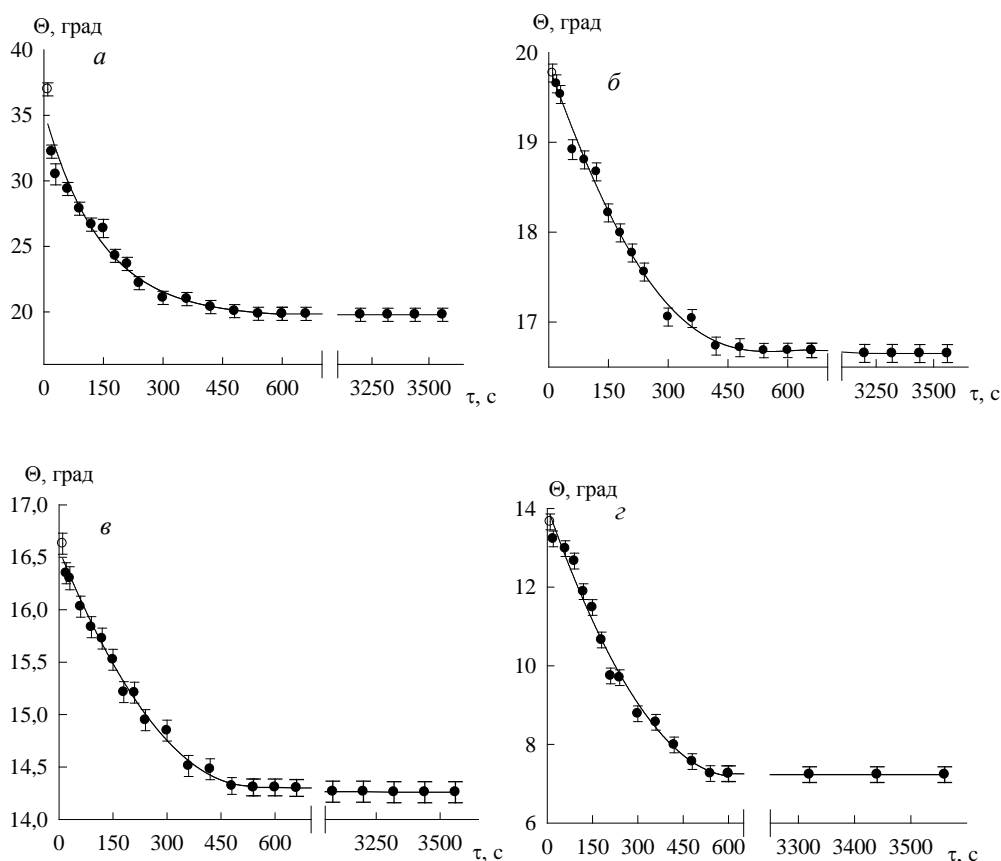


Рис. 1. Кинетика растекания  $B_2O_3 + 1 \text{ мол.}\%Bi_2O_3$  по серебру:  
а – 923, б – 938, в – 953, г – 968 К.

С использованием данных по поверхностному натяжению расплавов  $Bi_2O_3 - B_2O_3$ [3], по уравнению Юнга – Дюпре:

$$W_a = \sigma(1 + \cos\Theta), (1)$$

рассчитана работа адгезии  $W_a$ . Эти результаты показаны на рис. 3. Видно, что с ростом температуры значения  $W_a$  в меняются довольно сложным образом. В уравнении (1)  $\sigma$  – поверхностное натяжение расплава. Для определения характера взаимодействия между исследованными расплавами и подложкой из Ag были рассчитаны значения молярной работы адгезии  $W_\mu$  по следующему уравнению [4]:

$$W_\mu = W_a \left( \frac{M}{d} \right)^{2/3} N_A^{1/3}, (2)$$

где  $M$  и  $d$  – молекулярный вес и плотность твердого тела соответственно,  $N_A$  – число Авогадро. Из полученных данных следует, что молярная работа адгезии к серебру и к золоту в исследованном интервале температур практически не изменяется и  $\approx 6$  кДж/моль.



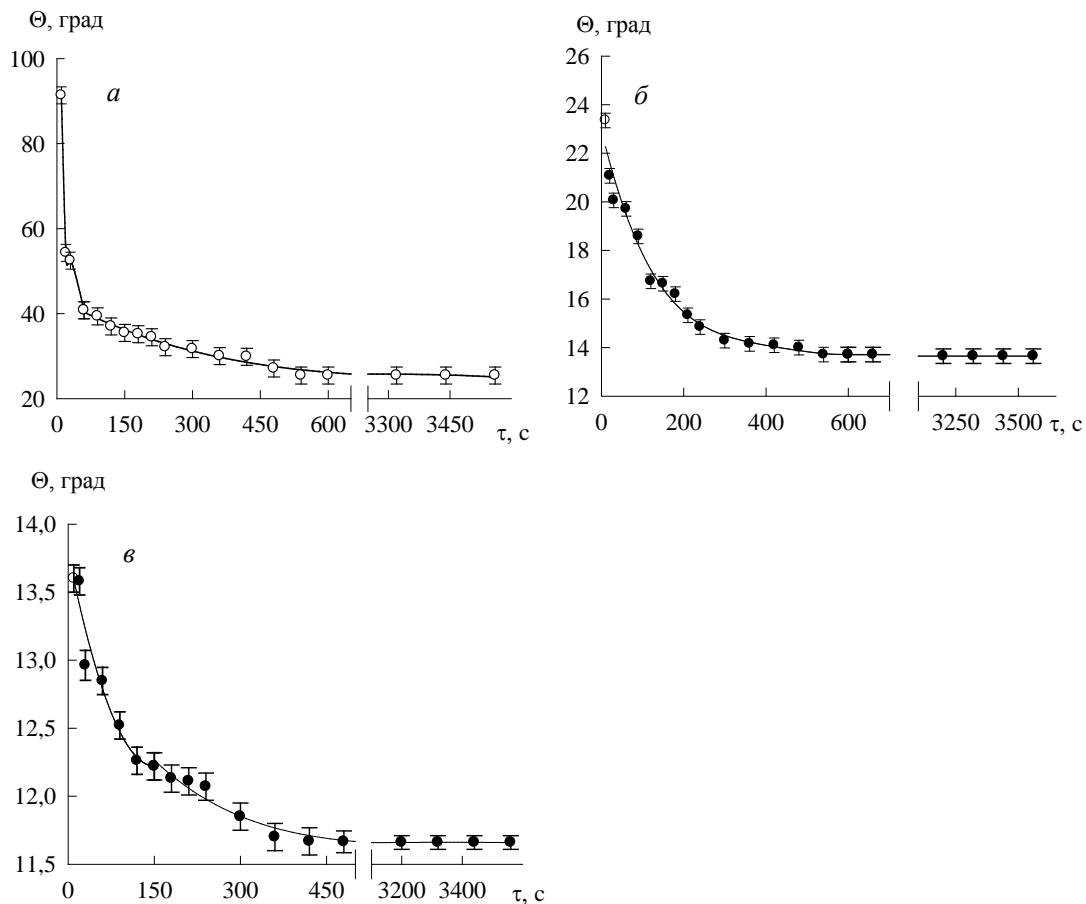


Рис. 2. Растекание  $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 1 \text{ мол. \% Bi}_2\text{O}_3$  по золоту:  
 а – 923, б – 938, в – 953 К.

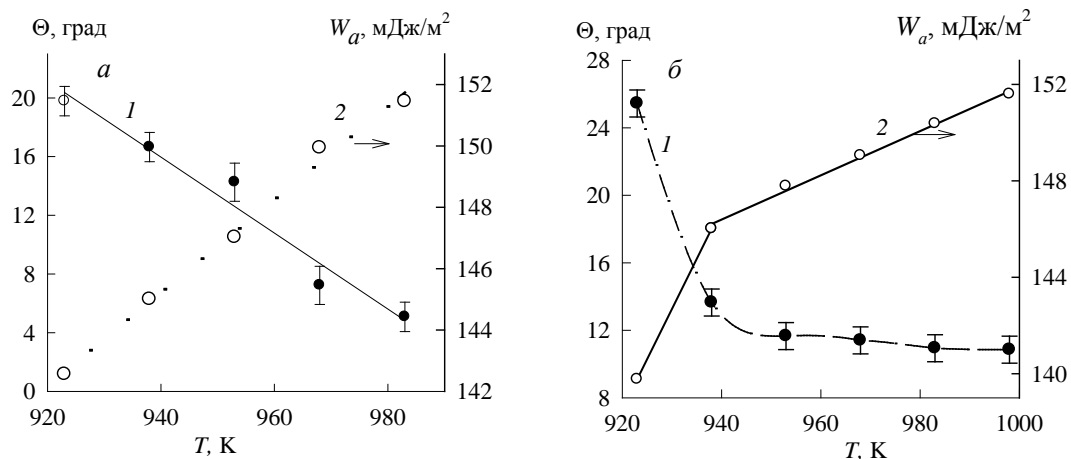


Рис. 2. Влияние температуры на смачивание (1) и работу адгезии (2) в системах  
 ( $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{мол. \% Bi}_2\text{O}_3$ )–Ag (а) и ( $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 1 \text{ мол. \% Bi}_2\text{O}_3$ ) – Au (б).

На основании изучения контактного взаимодействия жидких металлов и сплавов с твердыми металлами показано, что величина  $W_{\mu} \approx 40$  кДж/моль указывает на физико – химическое, а  $W_{\mu} \approx 20 - 30$  кДж/моль – физическое взаимодействие фаз [5]. Принимая во внимание уравнения (1) и (2), а также то, что кислород в металлах является



поверхностно активной примесью [6] (как следствие, поверхностное натяжение жидких оксидов меньше такового для жидких металлов, а следовательно при одинаковых значениях углов смачивания  $W_a$  в последнем случае всегда будет в несколько раз больше), можно отнести полученные значения  $W_\mu$  для систем  $(\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{мол. \% B}_2\text{O}_3)$ –Ag и  $(\text{Bi}_2\text{O}_3 + 1 \text{ мол. \% B}_2\text{O}_3) - \text{Au}$  к физическому взаимодействию фаз.

#### Список литературы

1. Boonin, K. Preparation and Properties of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$  Glass System / K. Boonin, J. Kaewkhao, T. Ratana, P. Limsuwan // *Procedia Engineering*. – 2011. - № 8. – P. 207-211.
2. Жереб, В.П. Влияние метастабильных фаз на совершенство монокристаллов стабильных соединений с оксидом висмута / В.П. Жереб, В.М. Скориков // *Неорганические материалы*. – 2003. – Т.39, №11. – С. 1181-1187.
3. Fujino, S. Surface  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  Glass Melts / S. Fujino, C. Hwang, K. Morinaga // *Journal Mater. Sci.* – 2005. –V. 40. – P. 2207-2212.
4. Найдич Ю.В. Взаимодействие металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита / Ю.В. Найдич, Г.А Колесниченко // Киев: Наукова думка. – 1967. – С. 89.
5. Казакевич, Э.А. Исследование физико-химического взаимодействия двойных сплавов на основе висмута на границе с твердыми растворами системы  $\text{Bi - Sb - Se - Te}$ , медью и никелем / Э.А Казакевич, Л.П. Думенко, Е.А Жемчужина // Киев: Наукова думка. – 1982. С. 46 – 49.
6. Белоусова Н.В. Взаимодействие жидких металлов и сплавов с кислородом / Н.В Белоусова, В.М Денисов, С.А Истомин // Екатеринбург: УрО РАН. –2004. – С. 285.



## СИНТЕЗ, АТТЕСТАЦИЯ И СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ НИОБАТОВ ЛАНТАНА

Левина А. А.

научный руководитель канд. хим. наук Буянова Е. С.

*Уральский федеральный университет*

В последнее время наибольший интерес среди ионных проводников занимают сложные оксиды с низкосимметричной структурой. В частности, к таким соединениям относятся сложные оксиды, отвечающие общей формуле  $\text{LnMO}_{4\pm\delta}$ , где Ln=редкоземельный элемент, M=пятивалентный металл (Ta, V, Nb) [1].

Как правило, с ростом температуры в решетке  $\text{LnMO}_{4\pm\delta}$  происходит повышение симметрии (так, например,  $\text{LaNbO}_4$ , являющийся преимущественно ионным проводником, кристаллизуется в моноклинной сингонии, при температуре выше  $\sim 490\text{--}550^\circ\text{C}$  обратимо переходит в тетрагональную модификацию). И низкотемпературная, и высокотемпературная форма сложных оксидов проявляют высокую ионную проводимость (протонную и кислородно-ионную), что определяет их широкие прикладные возможности. Кроме этого,  $\text{LnMO}_{4\pm\delta}$  также интересны с точки зрения структурных характеристик, а именно, изучения особенностей структуры низкосимметричных форм и модуляций, которые исследуются с использованием рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа (РФА и РСА) [2].

Замещение в сложных оксидах типа  $\text{LnMO}_{4\pm\delta}$  осуществляется с целью модификации проводящих свойств и реализуется двумя путями: 1) замещение в подрешетку А – редкоземельного элемента, 2) замещение в подрешетку В – пятивалентного катиона М. Внедрение электроакцепторного иона приводит к увеличению концентрации вакансий кислорода и росту кислородно-ионного и протонного транспорта. Внедрение электродонорного иона также увеличивает долю ионного транспорта за счет ионов кислорода в междоузельных позициях, уменьшения электронного вклада в проводимость и общего изменения электронной структуры проводника [3].

Для семейства  $\text{LnMO}_{4\pm\delta}$  изучено влияние на характеристики образцов очень небольшого числа допантов. Поэтому целью настоящей работы явилось получение соединений состава  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{NbO}_4$  (M=Y, Bi;  $x=0.1\text{--}1.0$ ;  $\Delta x=0.1$ ) и  $\text{LaNb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $y=0.02\text{--}0.10$ ;  $\Delta y=0.02$ ), определение области гомогенности полученных твердых растворов, изучение структурных характеристик, аттестация электропроводящих свойств и выделение наиболее перспективных составов.

Образцы получены по стандартной керамической технологии. Данный метод синтеза был выбран по причине простоты его проведения и из-за возможности четкой регулировки температурного режима. В качестве исходных компонентов были взяты оксиды  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ .

Смеси исходных оксидов тщательно перетирались в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора. Затем смеси в виде брикетов подвергались отжигу при температурах  $600\text{--}1250^\circ\text{C}$  (для соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NbO}_4$ ),  $600\text{--}1200^\circ\text{C}$  (для соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{NbO}_4$ ) и  $600\text{--}1400^\circ\text{C}$  (для соединений  $\text{LaNb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ ). Температурный интервал между стадиями составил  $100^\circ\text{C}$  в диапазоне  $850\text{--}1150^\circ\text{C}$  и  $50^\circ\text{C}$  для начальных и конечных стадий синтеза. При постоянной температуре образцы выдерживались в течение 8 часов. После каждой стадии проводились промежуточные перетирания.



Состав конечных продуктов контролировался методом РФА. Образцы твердых растворов состава  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NbO}_4$  представляют собой порошки грязно-розового ( $x=0.0-0.7$ ;  $\Delta x=0.1$ ) и белого ( $x=0.8-1.0$ ;  $\Delta x=0.1$ ) цвета. РФА показал, что область гомогенности ограничена и определяется концентрационным интервалом  $x=0.0-0.7$ . Однофазные образцы (рис. 1) обладают моноклинной структурой (Пр. гр.  $I2/b$ ).

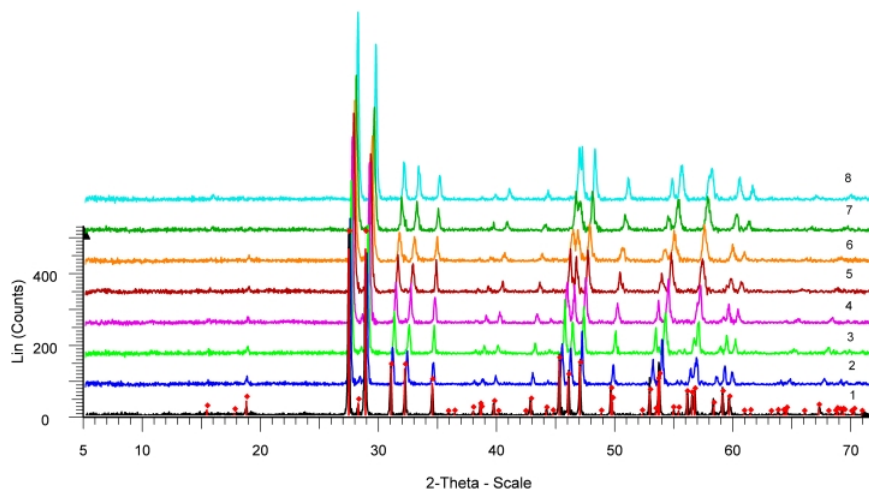


Рисунок 1. Дифрактограммы образцов твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NbO}_4$ :  
1)  $x=0.0$ ; 2)  $x=0.1$ ; 3)  $x=0.2$ ; 4)  $x=0.3$ ; 5)  $x=0.4$ ; 6)  $x=0.5$ ; 7)  $x=0.6$ ; 8)  $x=0.7$

Образцы состава  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{NbO}_4$  кристаллизуются в моноклинной (Пр. гр.  $I2/b$ ) модификации  $\text{LaNbO}_4$ , образуя твердые растворы при  $x=0.0-0.3$ , и в триклинной (Пр. гр.  $P-1$ ) модификации  $\text{BiNbO}_4$ , образуя твердые растворы при  $x=0.8-1.0$ .

Соединения, отвечающие общей формуле  $\text{LaNb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0.02-0.10$ ;  $\Delta y=0.02$ ), так же как и матрица  $\text{LaNbO}_4$  также кристаллизуются в моноклинной сингонии (Пр. гр.  $I2/b$ ). Для соединения  $\text{LaNb}_{0.90}\text{W}_{0.10}\text{O}_{4.05}$  была обнаружена модулированная структура. На примере этого образца путем проведения высокотемпературного РФА в интервале  $30^\circ-900^\circ\text{C}$  был подтвержден структурный переход, характерный для матричного соединения. Низкотемпературная моноклинная модификация при нагреве выше  $500^\circ\text{C}$  переходит в тетрагональную модификацию.

Размер частиц синтезированных порошков определен методом лазерной дифракции и находится в диапазоне от 0.4 до 20 мкм.

Для всех образцов проведено измерение общей электропроводности методом импедансной спектроскопии, построены концентрационные и температурные зависимости проводимости с целью определения оптимального соотношения допантов для синтеза двузамещенного ниобата лантана  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $\text{M}=\text{Y}$  или  $\text{Bi}$ ). Установлены составы, обладающие наилучшими электрохимическими характеристиками.

### Список литературы

1. E.V. Tsipis, C.N. Munnings, V.V. Kharton et al. Transport properties and structural stability of tetragonal  $\text{CeNbO}_{4+\delta}$  // Solid State Ionics. – 2006. – V. 177. – P. 1015–1020.
2. C. Li, R.D. Bayliss, S. J. Skinner Crystal structure and potential interstitial oxide ion conductivity of  $\text{LnNbO}_4$  and  $\text{LnNb}_{0.92}\text{W}_{0.08}\text{O}_{4.04}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) // Solid State Ionics. – 2014. – V. 262. – P. 530–535.
3. S.J. Skinner, Y. Kang X-ray diffraction studies and phase transformations of  $\text{CeNbO}_{4+\delta}$  using in situ techniques // Solid State Sciences. – 2003. – V. 5. – P. 1475–1479.



## СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА С ЦЕФОТАКСИМОМ

Лесников М. К.

научный руководитель канд. хим. наук, доцент Новикова Г. В.

*Сибирский федеральный университет*

Цефалоспорины – широкий класс бета-лактамовых антибиотиков, зарекомендовавший себя в качестве эффективного средства лечения заболеваний, вызываемых микробами. Возможность цефалоспоринов образовывать соединения с металлами, как следствие, изменять свои исходные свойства, положена в основание синтеза новых препаратов на их основе

Цефотаксим – полусинтетический цефалоспориновый антибиотик III поколения, имеющий состав  $C_{16}H_{17}N_5O_7S_2$ . Цефотаксим (HCFX) – белое кристаллическое вещество, растворимое в воде и метаноле и плохо растворимое в этиловом спирте и ацетоне. Действуя бактерицидно, нарушает синтез клеточной стенки бактерий, что приводит к их гибели [1].

Цефотаксим, относящийся к цефалоспориновым антибиотикам III поколения, имеет широкий спектр применения. Цефотаксим назначают при инфекциях нижних отделов дыхательных (бронхиты, пневмонии, плевриты, абсцессы) и мочевыводящих путей. Он отличается высокой активностью в отношении грамотрицательных бактерий, а так же и в отношении многих грамположительных [2].

Обладая высокой эффективностью в отношении многих грамотрицательных и грамположительных бактерий, имеет плохие показатели в отношении множества других штаммов, устойчивых к его действию. Данная проблема может быть решена путем синтеза новых комплексов антибиотика с металлами, имеющих отличные от чистого цефотаксима свойства. Хром относится к биометаллам и необходим для нормального функционирования организма. Поэтому важно получение комплексных соединений на основе данного металла.

Цель работы – получение комплексов цефотаксима с хромом(III) и изучение свойств полученных соединений.

При взаимодействии натриевой соли цефотаксима и хлорида хрома(III) мольном соотношении M:L = 1:1 и pH = 6,45, образовывалось соединение серо-фиолетового цвета в рентгеноаморфном состоянии. Полученный препарат растворим в воде, растворимость составляет  $2,14 \cdot 10^{-4}$  моль/л, хорошо растворим в ДМСО, нерастворим в  $C_2H_5OH$ .

Соединение было охарактеризовано методами спектрофотометрического и атомно-эмиссионного анализа, термогравиметрического анализа, ИК- и КР-спектроскопии.

В соединении хрома(III) с цефотаксимом также наблюдается отсутствие хлорид-ионов и присутствие гидроксогрупп. Сведения о химическом анализе представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты химического анализа  $[CrCFX(OH)_2(H_2O)] \cdot H_2O$

Определяемые компоненты	$\omega_{пр}, \%$	$\omega_{т}, \%$
$Cr^{3+}$	9,4	9



цефотаксим	79,3±0,5	78,7
вода	3,8	3,5

Из кривой ТГ (рисунок 1) следует, что при нагревании до 370 К масса препарата изменилась на 3,8%, что соответствует одной молекуле кристаллизационной воды.

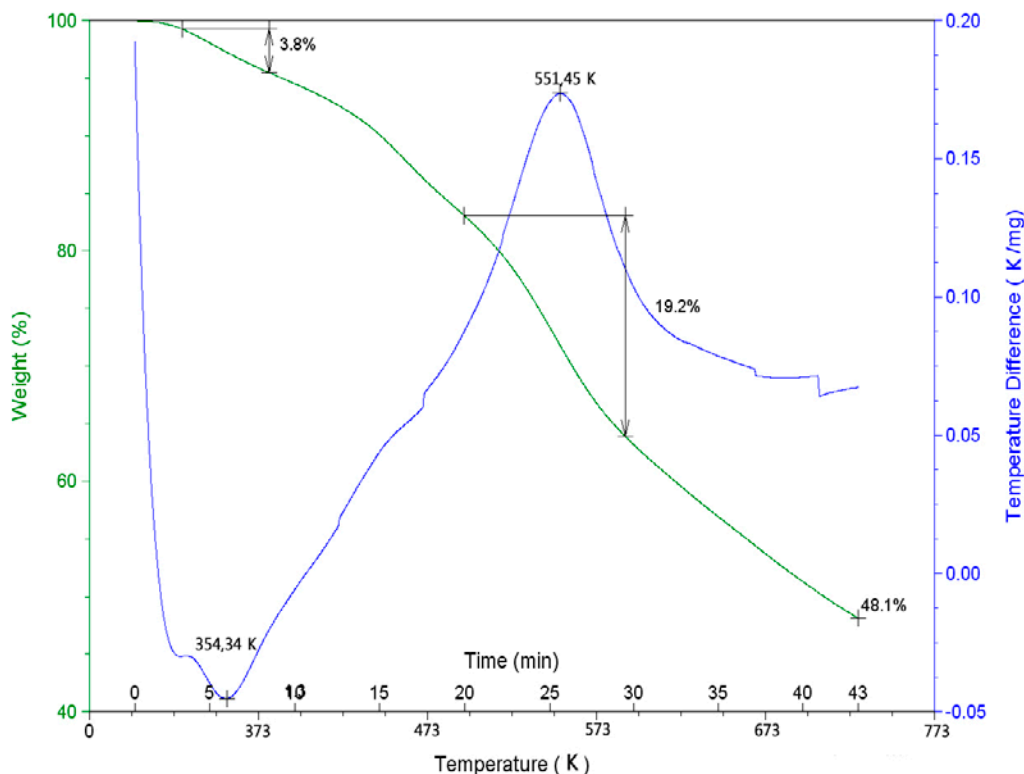


Рисунок 1. Термограмма соединения  $[Cr(CFX)(OH)_2H_2O] \cdot H_2O$

ИК-спектры цефалоспоринов - сложных в структурном отношении соединений - имеют большое количество полос поглощения, отнесение и расшифровка которых довольно затруднительны. Поэтому для интерпретации ИК-спектров цефалоспоринов обычно проводят сравнение со спектрами исходных соединений (7-АЦК и 7-АДЦК), имеющих менее сложную структуру.

При сопоставлении ИК-спектров натриевой соли цефотаксима и комплексной соли  $[CrCFX(OH)_2(H_2O)] \cdot H_2O$  были отмечены наиболее характеристические частоты (таблица 2).

Таблица 2. Характеристические частоты NaCFX и  $[Cr(CFX)(OH)_2(H_2O)] \cdot H_2O$  ( $cm^{-1}$ )

Соединение	$\nu(C=O)$ -лактам	$\nu(C=O)$ -амид	$\nu_{as}(COO^-)$	$\nu_s(COO^-)$
NaCFX	1760	1647	1538	1387
$[Cr(CFX)(OH)_2(H_2O)] \cdot H_2O$	1773	1624	1532	1383

Как следует из таблицы 2, в свободном лиганде наблюдается полоса поглощения характерная для валентных колебаний  $\beta$ -лактамной группы  $\nu(C=O)$ -лактам=1760  $cm^{-1}$ . В синтезированном препарате  $\nu(C=O)$ -лактам=1773  $cm^{-1}$ , это указывает, на то, что



кислород  $\beta$ -лактамного цикла образует связь с ионом хрома. Известно, что асимметричные и симметричные валентные колебания  $\text{COO}^-$ -группы располагаются в интервале  $1300\text{-}1700\text{ см}^{-1}$ , а полосы поглощения карбонильной группы  $\text{C}=\text{O}$  в области  $1600\text{-}1700\text{ см}^{-1}$ .

В ИК-спектре цефотаксима натрия наблюдаются полосы поглощения характерные для валентных асимметричных и симметричных колебаний карбоксильной группы  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)=1535$  и  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1387\text{ см}^{-1}$  соответственно. В ИК-спектре комплекса наблюдается незначительное смещение асимметричных и симметричных колебаний карбоксильной группы  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1532$  и  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1383\text{ см}^{-1}$  соответственно. Это указывает на образование связи через атом кислорода карбоксильной группы и также, в целом, соответствует нейтральности молекулы.

Полосы, характерные для валентных колебаний  $\text{Cr-N}$  и  $\text{Cr-O}$  наблюдаются только в КР-спектре комплекса. Полосы поглощения  $419$  и  $336\text{ см}^{-1}$  в КР-спектре соответствуют колебаниям  $\nu(\text{Cr-O})$  и  $\nu(\text{Cr-N})$ . Отсутствие в КР-спектре полосы поглощения характерной для валентного колебания связи  $\text{M-S}$  в интервале  $220\text{-}290\text{ см}^{-1}$ , свидетельствует о том, что атом серы не принимает участия в комплексообразовании.

Таким образом, цефотаксим выступает как трехдентатный лиганд и координируется к иону хрома по средствам атома кислорода карбоксильной группы и  $\beta$ -лактамного цикла, атом азота аминогруппы тиазольного цикла. Кроме того комплексообразователь связан с двумя гидроксогруппами и одной молекулой координированной воды. КЧ хрома равно 6.

#### Список литературы

1. Hansal, P. British Pharmacopoeia / P. Hansal, R. Gaur, M. Azizi, J. Gan // The Stationery Office. – 2012. – Vol. I and II. - P. 1163-1168.
2. Shrivastava, S. M. Comparative Antimicrobial Activity of Ceftazidime, Tobramycin and their Novel Fixed Dose Combination in Some Pathogenic Microorganisms / S. M. Sanjay, S. K. Sanjeev, D. K. Vivek, C. Manu // Current Drug Therapy. – 2009. – Vol. 9, №2. - P. 148-151.





**БИНАРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ГИДРОКСИДОВ ИТТРИЯ И АЛЮМИНИЯ****Линок Е.В., Козлова С.А.,****научный руководитель член-корр. РАН, д.т.н. Пашков Г.Л.***Институт химии и химической технологии СО РАН,*

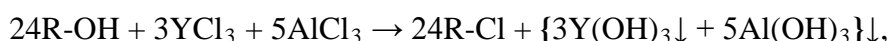
На протяжении уже многих десятилетий повышенный интерес исследователей к изучению иттрий-алюминиевого граната  $Y_3Al_5O_{12}$  (ИАГ) связан с его особыми механическими, тепловыми и оптическими свойствами. Он широко применяется в лазерной технике, на его основе создан ряд твердотельных лазеров и люминофоров [1-2]. Как правило, ИАГ используется в виде монокристаллов, технология получения которых является сложной и дорогостоящей. Однако, высокопрозрачная керамика, полученная спеканием кристаллических порошков  $Y_3Al_5O_{12}$ , во многих случаях успешно заменяет монокристаллы, является более дешевой, из нее могут быть получены изделия больших размеров и высокого качества [2-4]. Поэтому получение чистых порошков  $Y_3Al_5O_{12}$  прекурсоров для изготовления монокристаллов и керамики является актуальной задачей.

Наиболее распространенными способами получения кристаллических порошков гранатов являются твердофазный, золь – гель, метод соосаждения. Твердофазный способ требует предварительной подготовки исходных смесей путем продолжительного размола и перемешивания в планетарных мельницах с последующим высокотемпературным обжигом. При этом получается продукт, загрязненный материалом от мелющих тел с недостаточной химической однородностью. Например, в работе [5]  $Y_3Al_5O_{12}$  размером около 5 мкм получали при 1150 °С в результате твердофазной реакции между оксидами иттрия и алюминия, предварительно механически активированных в планетарной мельнице с шарами из карбида вольфрама в течение суток. Однако сообщается, что для практических целей необходимо избавить продукт от примеси вольфрама [5].

Для осуществления золь-гель метода нередко требуются большие временные затраты, необходимость регулирования скорости гидролиза прекурсора во избежание микронеоднородностей в системе. Метод химического осаждения дает возможность получения однородных смесей, не нуждающихся в тщательном помоле и перемешивании. Этот метод довольно прост и не требует дорогостоящей аппаратуры, а также позволяет снизить температуру термообработки, однако, полученные осадки при этом, как правило, загрязнены ионами осадителя, что отрицательно сказывается на свойствах получаемых материалов и взаимодействии прекурсоров.

Решение данной проблемы связано с применением анионообменного синтеза, обеспечивающего необходимую чистоту прекурсоров и позволяющего проводить процесс осаждения в контролируемых условиях, в частности, при постоянном значении рН среды.

Процесс можно представить следующим уравнением:



где R-OH, R-Cl – анионит АВ-17-8 в OH- и Cl- формах.

Целью работы является изучение особенностей формирования  $Y_3Al_5O_{12}$  с использованием сильноосновного анионита Purolite A-300 в OH – форме, а также исследование полученных материалов комплексом физико-химических методов.



Для получения стехиометрического прекурсора иттрий-алюминиевого граната провели кондуктометрическим методом серию опытов с целью выявления результатов взаимодействия солей иттрия и алюминия по отдельности с анионитом Purolite A300 в ОН-форме. Установили, что необходимо осаждение проводить в две стадии: сначала в контакт с анионитом приводится раствор соли иттрия в течение 20 мин., а затем в систему добавляется раствор соли алюминия и процесс ведёт ещё полчаса.

По данным СЭМ частицы прекурсора ИАГ однородны по составу, локальных областей с изменением концентрации не наблюдается вплоть до субмикронного уровня. По данным микрорентгеноспектрального анализа соотношение Y:Al в любой точке твердой фазы составляет 0,6.

Для определения температуры кристаллизации  $Y_3Al_5O_{12}$  провели дифференциальный термический анализ рентгеноаморфного прекурсора. На кривой ДТА наблюдаются эндоэффект при температуре 135 °С, связанный с потерей воды и углекислого газа, и экзоэффект при 915 °С, соответствующий кристаллизации конечного продукта.

Сделанные выводы согласуются с результатами РФА термически обработанного прекурсора при 900-1000 °С в течение 3 ч. В продукте обжига при температуре 900 °С и выше образуется единственная фаза  $Y_3Al_5O_{12}$  кубической структуры. ИК-спектроскопическое исследование также подтверждает образование иттрий-алюминиевого граната. На спектре образца в области 600-800  $cm^{-1}$  обнаружены пики 788 и 689  $cm^{-1}$ , характерные для связи Al – O в кислородных тетраэдрах и октаэдрах, а пики 722 и 567  $cm^{-1}$  соответствуют связи Y-O додекаэдрически координированного иттрия.

Результаты растровой электронной микроскопии (рисунок 1) образца свидетельствуют об агломерации частиц граната. Видны крупные, порядка 326 нм, глобулы, состоящие из более мелких (около 20 нм) частиц сферической формы.

В результате проведенных исследований был разработан новый способ синтеза  $Y_3Al_5O_{12}$ . Оформлена заявка на патент РФ.

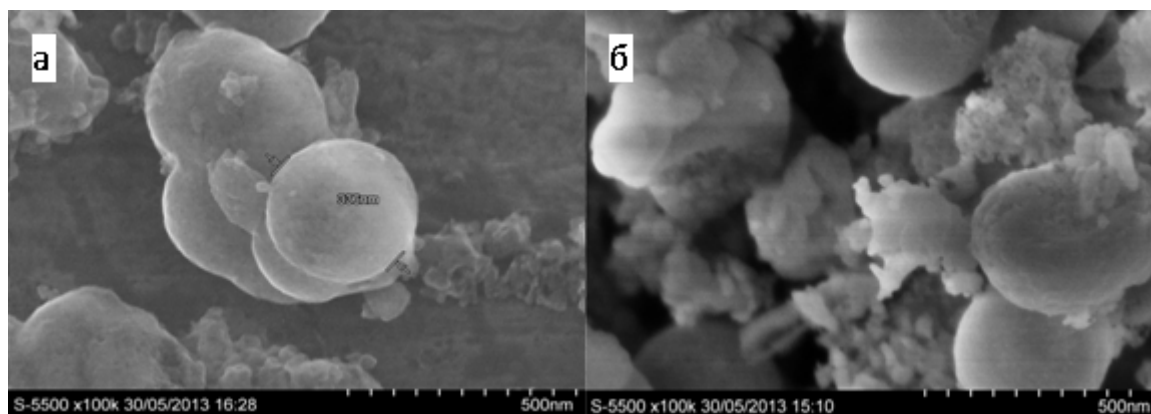


Рисунок 1. Изображение частиц иттрий-алюминиевого граната, обработанных при 900 °С

### Список литературы

1. Ким, В.Х. Люминофоры на основе алюмоиттриевого граната (обзор) / В.Х. Ким, В.И. Захаров, В.А. Чащин // Стекло и керамика. – 2014 - №2 – С. 27-30.
2. Баранова, Г.В. Гибридный алкоксо-солевой золь-гель метод получения ультрадисперсных порошков иттрий-алюминиевого граната: автореферат дис. канд. хим. наук./ ИрИХ СО РАН. – М. 2012. – 21 с.



3. *Liu, Q.* Solid-state reactive sintering of YAG transparent ceramics for optical applications// *Journal of Alloys and Compounds.*-Vol. 616.-2014, P. 81–88.

4. *Шевченко, Г.П.* Коллоидно-химический синтез алюмоиттриевого граната, активированного церием, для получения прозрачной керамики / Г.П. Шевченко, Е.В. Третьяк. А.В. Прудников // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск – 2009. – С. 138-146.

5. *Guo, X., Sakurai K.* Formation of Yttrium Aluminum Perovskite and Yttrium Aluminum Garnet by Mechanical Solid-State Reaction// *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 39 (2000) P. 1230–1234.



## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ТИОБАРБИТУРОВЫХ КИСЛОТ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

Лутошкин М.А.

научный руководитель д-р хим. наук, проф. Головнев Н.Н.

Сибирский Федеральный Университет

Тиобарбитуровая кислота и ее производные проявляют ярко выраженные биологические и координирующие способности[1]. Они применяются в различных отраслях медицины, фармацевтической промышленности и химической технологии. Так будучи переведенная в реакционную форму широко применяется в биологических исследованиях и пищевой химии для определения показателя окисления липидов в растительных материалах. Они также обладают антисептической и противодиабетической активностью и могут быть использованы при лечении жировой болезни печени.

Тиобарбитуровые кислоты являются многофункциональными N,O,S–донорными лигандами, однако их комплексообразование в водном растворе практически не изучено.

Цель данного исследования – изучение кислотно-основных равновесий тиобарбитуровых кислот и их комплексообразования с Ag(I) и Pd(II) в водном растворе.

Спектрофотометрическим методом исследованы кислотно-основные равновесия 2-тиобарбитуровой ( $H_2L^1$ ), 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой ( $H_2L^2$ ), 1,3-дибутил-2-тиобарбитуровой ( $H_2L^3$ ) и 1,3-диэтил-7-гидрокси-5,5,7-триметил-2-тиоксо-1,2,3,5,6,7-гексагидро-4Н-пирано[2,3-D]пиримидин-4-она ( $H_2L^4$ ).

На рисунке 1 в качестве примера приведены экспериментальные данные по изучению кислотно-основного равновесия для  $H_2L^3$ .

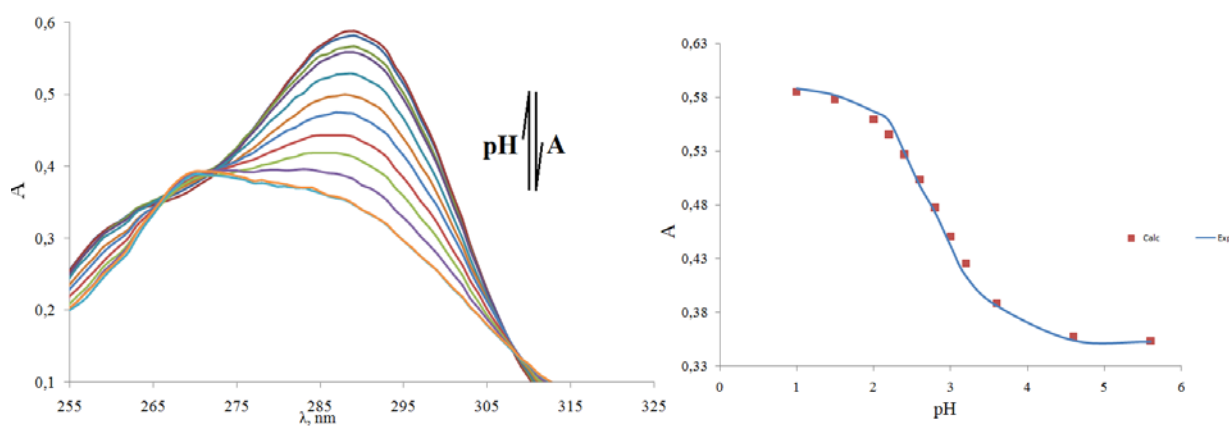


Рис. 1. ЭСП  $H_2DBTVA$  при варьировании pH и оптическая плотность как функция от pH (313 нм): 1 ; 1,5; 2, 2,2; 2,4 ; 2,6 ; 2,8 ; 3 , 3,2 ; 3,6 ; 4,6 ; 5,6.  $C(H_2DBTVA) = 2,3 \cdot 10^{-5}$  М.  $I = 0,25$ ,  $T = 298$  К.

Для вычисления значений  $pK_{a1}$  в pH-области при ионной силе раствора (I), равной 0,25, использовали уравнение:

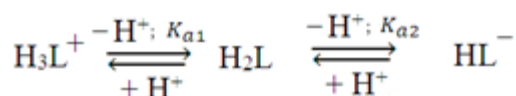
$$A_i = \frac{C_{HL}(\varepsilon_{L^-} \cdot K_a + \varepsilon_{HL}[H^+])}{K_a + [H^+]}$$

Для нахождения констант протонирования в сильно кислых средах использовали нелинейное уравнение Кокса-Эйтса, основанного на использовании остаточной функции кислотности:

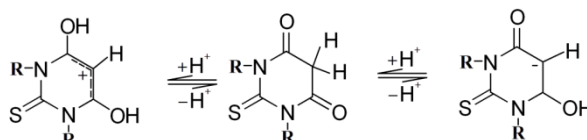
$$A_i = \frac{A_{HL} - A_{H_2L^+}}{1 + \left(\frac{C_{H^+}}{K_H}\right)10^{(m^*z)}} + A_{H_2L^+},$$

где  $A_i$ ,  $A_{HL}(\varepsilon_{HL})$ ,  $A_{H_2L^+}(\varepsilon_{H_2L^+})$  и  $A_{L^-}(\varepsilon_{L^-})$  оптическая плотность и молярный коэффициент экстинкции раствора, лиганда, сопряженной кислоты или основания, соответственно.

Для исследуемых лигандов ( $H_2L$ ) кислотно-основные равновесия можно представить обобщенной схемой:



Установлено что значение  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$  изменяется в ряду лигандов  $H_2L^1 < H_2L^2 \approx H_2L^3 < H_2L^4$ . Для 1,3-замещенных 2-тиобарбитуровой кислоты порядок изменения  $K_{a1}$  и  $K_{a2}$  соответствует электронным эффектам заместителей. Однако на практике часто сольватационные эффекты оказываются более важными. Квантовохимическими расчетами (DFT/CC-PVDZ/PBE0/SMD) показано, что самыми устойчивыми нейтральными формами  $H_2L^1$ ,  $H_2L^2$  и  $H_2L^3$  являются кето-формы и енольные формы протонированные через атом кислорода. В водном растворе существует равновесие:



Спектрофотометрическим методом изучено комплексообразование 1,3-замещенных 2-тиобарбитуровой кислоты с  $Ag(I)$  и  $Pd(II)$  при различных кислотностях и ионных силах водного раствора.

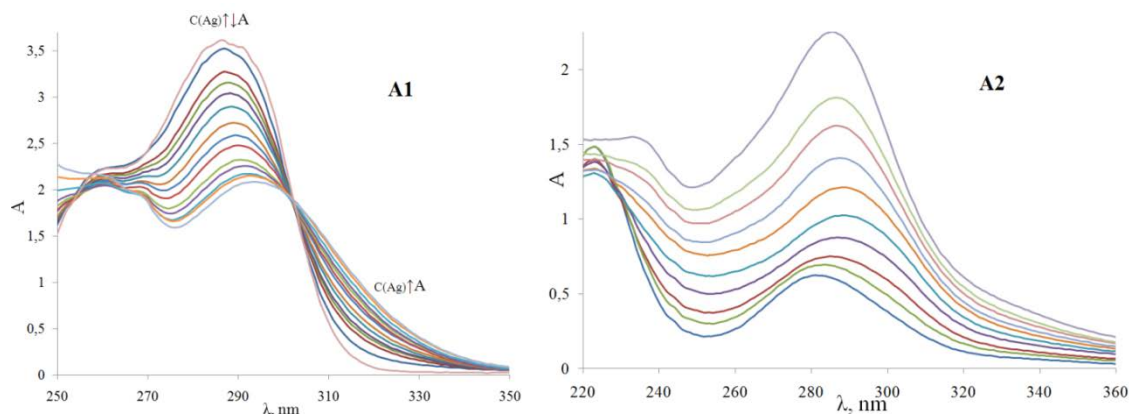


Рис.2. Электронные спектры поглощения при разных кислотностях раствора: для  $H_2L^1$  ( $A1 - C_{PdCl_4} = 5.5 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_{H_2L^1} = (1.1 - 15) \cdot 10^{-4} M$ ), для  $H_2L^2$  ( $A2 - C_{Ag} = (0.02 - 2.1) \cdot 10^{-3} M$ ,  $C_{H_2L^2} = 2.05 \cdot 10^{-4}$ )

Для серебра с  $H_2L^2$  в водном растворе установлено присутствие моно- и биядерного комплекса. При повышении кислотности условные константы устойчивости уменьшаются, что можно объяснить конкурирующими кислотно-основными реакциями.

В зависимости от кислотности водного раствора логарифмы условных констант устойчивости для монокомплекса  $Ag(I)$  с  $H_2L^2$  варьируются в пределах от 2,2 до 3,8, в случае биядерного комплекса от 5,2 до 6,5. Предложена S,O-координация лиганда  $H_2L^3$ , которая подтверждена квантово-химическими расчетами и, косвенно, аналогичной координацией в синтезированном твердом комплексе  $AgHL^2[1]$ , установленной методом РСА.

Логарифмы констант устойчивости монокомплексов  $Pd(II)$  практически не зависят от типа лигандов ( $H_2L^1$ ,  $H_2L^2$  и  $H_2L^3$ ) и в зависимости от  $C_{Cl^-}$  лежат в пределах от 3,5 до 4,1. Значения констант не зависят от кислотности раствора и уменьшаются с ростом концентрации хлорид-ионов. Отсутствие влияния кислотности свидетельствует о S-координации лигандов.

Основные выводы:

- В pH- и сильноокислых областях водного раствора определены константы кислотно-основных равновесий четырех тиобарбитуровых кислот. Величины  $-pK_{a1}$  изменяются в пределах от 1,5–3,2, а  $pK_{a2}$  – от 2,2 до 5,8.

- квантовохимическими расчетами (DFT/CC-PVDZ/PBE0/SMD) показано, что в водных растворах  $H_2L^1$ ,  $H_2L^2$  и  $H_2L^3$  кето-енольное равновесие смещено в сторону кето-формы, а протонированные формы имеют структуру енольного таутомера, с координацией зарядообразующего протона через атом кислорода.

- определены константы устойчивости моно- и биядерных комплексов серебра(I) с  $H_2L^2$  при  $I$  и  $C_{H^+} = 1; 0,5; 0,1; 0,04$ , а также моно- и билигандного комплексов  $H_2L^1$ ,  $H_2L^2$  и  $H_2L^3$  с  $Pd(II)$  при  $C_{HCl} = 1$  или 2M и такой же ионной силе.

### Список литературы

1 - Synthesis and structure–activity relationship of thiobarbituric acid derivatives as potent inhibitors of urease - Khalid Mohammed Khan et al. - Bioorganic & Medicinal Chemistry Volume 22, Issue 15, 1 August 2014, Pages 4119–4123

2 - Crystal Structure of catena-( $\mu$ -4-1,3-Diethyl-2-thiobarbiturato-O,O',S,S')silver(I)-Coordination compound –N.N.Golovnev et al.



## КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА С 2,2'- БИПИРИДИНОМ

Лыхин А.О.

научный руководитель канд. хим. наук Головнев Н.Н.

*Сибирский федеральный университет*

Комплексы 2,2'-бипиридина с переходными металлами представляют большой интерес с позиции преобразования излучения видимого диапазона в энергию химических связей. В ходе фотовозбуждения в данных комплексах осуществляется перенос заряда с металла на лиганд. Подобное поведение связано с наличием разветвленной системы сопряженных молекулярных орбиталей, играющей роль стабилизатора возбужденного состояния. Экспериментально установлено, что в возбужденном состоянии электронная плотность смещается с металла на лиганды, однако не распределяется равномерно между бипиридиновыми циклами, а напротив, локализуется в плоскости одного из лигандов. Время жизни этого возбужденного состояния напрямую коррелирует с эффективностью последующего электронного транспорта и определяет фотохимические свойства комплекса [1].

Комплекс железа с 2,2'-бипиридином является одним из соединений требующих пристального внимания ввиду низкой стоимости и возможности применения в качестве антенны в системах искусственного фотосинтеза. К сожалению время жизни возбужденного состояния с переносом заряда в  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  слишком мало, что указывает на скорый распад этого состояния [2]. Причины быстрого распада возбужденного состояния кроются в многочисленных путях релаксации, большинство из которых относятся к спин-запрещенным переходам между поверхностями потенциальной энергии различных электронных состояний. В целях увеличения эффективности преобразования света данным комплексом в химическую энергию, необходимо замедлить релаксацию возбужденного состояния. Пролонгирование времени жизни возбужденного состояния можно достичь путем модификация лигандов. По этой причине, важно определить зависимость времени жизни возбужденного состояния от характера лигандов, а также построить карту релаксации и определить возможные электронные структуры комплекса.

Наличие трёх бидентатных лигандов в  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  обуславливает многомерный характер ППЭ различных электронных состояний. Однако, редуцирование положения атомов к точечной группе симметрии  $C_2$  позволяет сократить число степеней свободы и построить двумерные ППЭ. Первая степень свободы,  $Lx1$ , представлена движением экваториального лиганда, все атомы которого находятся в экваториальной плоскости. В свою очередь за вторую степень свободы,  $Lx2$ , принято одновременное движение двух оставшихся лигандов содержащих как аксиальные, так и экваториальные донорные атомы азота. Таким образом, методом интерполяции во внутренних координатах был получен путь перехода между электронными состояниями комплекса с учётом гибкости пиридиновых циклов. На рисунке 1 представлены диагональные сечения полученных поверхностей. Расчеты проводились в рамках формализма теории функционала плотности B3LYP/def2-TZVP в квантовохимическом пакете GAMESS.



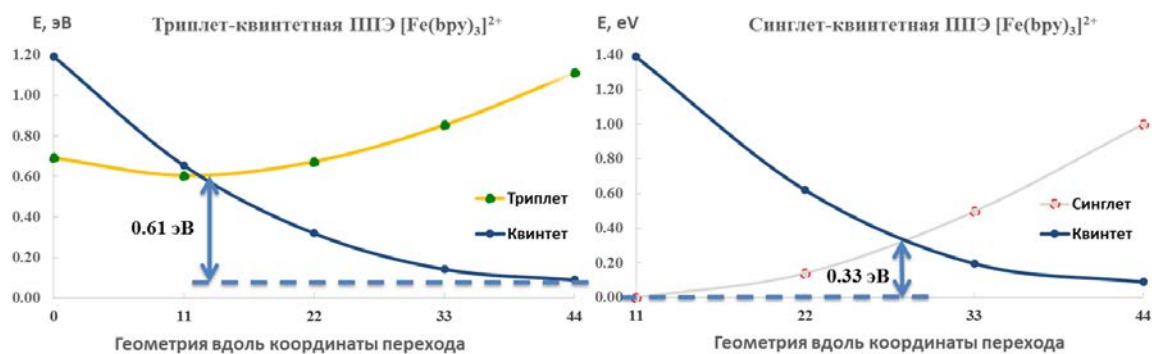


Рисунок 1. Кривые потенциальной энергии; триплетного и квинтетного состояний (слева), синглетного и квинтетного состояний (справа)

Точки, отвечающие минимумам на кривых пересечения поверхностей были использованы в качестве первого приближения с последующим уточнением минимума в рамках многомерного характера ППЭ. Минимум триплетного состояния практически совпадает с минимумом на триплет-квинтетном пересечении поверхностей, что обуславливает безбарьерный переход. В то же время для квинтет-синглетного перехода необходимо преодолеть барьер в 0.33 эВ. Интересно, что в обоих случаях минимум на пересечении ППЭ соответствует пересечению на их диагональном разрезе, что говорит о возможности рассмотрения неадиабатических переходов в одномерном представлении. Подобный подход был реализован в работе Graaf et al. [3], в котором путь электронной релаксации возбужденного состояния рассматривался вдоль интерполяционной координаты, связывающей переход между равновесными геометриями синглетного и квинтетного состояний. Фактически эта координата отражает равномерное удаление трёх молекул бипиридина от атома железа. Тем не менее, нами обнаружено, что оптимизированная геометрия триплетного состояния не находится на пути изменения этой внутренней координаты, поэтому интерполяционные координаты не были унифицированы, а пути переходов рассматривались отдельно друг от друга. Высота минимума на триплет-квинтетном пересечении не претерпевает изменения при снятии ограничения по симметрии и лежит на 0.61 эВ выше основного синглета. Отсутствие симметрии также не сказывается на изменении геометрии минимума, находящемся в пределах ошибки эксперимента.

Таким образом, оба перехода являются спин-запрещенными, однако согласно экспериментальным данным система успешно преодолевает их. По-видимому это связано с высоким спин-орбитальным взаимодействием.



**ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ЛЕТУЧИХ ФИТОНЦИДОВ,  
ВЫДЕЛЯЕМЫХ СОСНОЙ ОБЫКНОВЕННОЙ,  
ПО ДАННЫМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

**Мартынюк В.О.**

**научный руководитель д-р хим. наук, проф. Ефремов А.А.**

*Сибирский федеральный университет*

Летучие компоненты эфирных масел, так называемые летучие фитонциды, вырабатываемые растениями в процессе своей жизнедеятельности, обладают, как известно, бактерицидными и антиоксидантными свойствами, в силу чего могут использоваться и используются для создания комфортной среды обитания человека. Особенно это актуально, по всей вероятности, в период эпидемий и массовых заболеваний, которые обусловлены присутствием болезнетворных микробов и бактерий. Летучие фитонциды впервые были обнаружены в природе русскими учеными Б.П.Токиным, А.Филатовой, А.Тебякиным и другими в 1928-1930 годах [1].

В сибирских лесах преобладают хвойные породы деревьев. Среди них наиболее распространенной и ценной является сосна. Это основной объект лесозаготовок. Самые продуктивные леса, в которых произрастает знаменитая ангарская сосна, расположена в бассейнах Ангары и Енисея. Общие запасы древесины в Сибирском федеральном округе оцениваются в 30-36 млрд. кубометров, эксплуатационные – в 10-15 млрд. кубометров. Основная часть запасов сосредоточена в Восточной Сибири [2].

Объектом исследования являлась зелень древесная сосны обыкновенной [3], собранная в январе 2015 года в окрестностях города Красноярск.

Цель работы – установить состав летучих фитонцидов, выделяемых сосной обыкновенной, и определить реальную концентрацию индивидуальных летучих фитонцидов.

Для проведения экспериментальной работы использовали климатическую камеру объемом 3,0 литра, в которую помещали навеску древесной зелени сосны обыкновенной массой и выдували летучие фитонциды потоком гелия в склянку Дрекслера (рисунок 1) с внутренним диаметром 30 мм с 50 мл 96 % этанола (для получения столба поглощающей жидкости не менее 40 мм), пропускали летучие фитонциды со скоростью 3 л/час в течение 60 часов при помощи аспиратора АПВ-4-12В-4.

Полученный концентрат фитонцидов в спирте анализировали на содержание индивидуальных компонентов с использованием хромато-масс-спектрометрии.

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на хроматографе Agilent Technologies 7890 А, США с квадрупольным масс-спектрометром MSD 5975 С в качестве детектора с использованием 30 метровой кварцевой колонки HP-5 (сополимер 5%-дифенил – 95%-диметилсилоксан) с внутренним диаметром 0,25 мм. Температура испарителя 280 оС, температура источника ионов 173оС, газ-носитель – гелий – 1 мл/мин. Температура колонки: 50оС (2 мин), программируемый нагрев от 50 до 270 °С, изотермический режим при 270оС в течение 10 мин. В испаритель хроматографа вводили 1 мкл концентрата фитонцидов в соответствующих жидких средах. Анализ проводили в SCAN-режиме.

Содержание компонентов оценивали по площадям пиков, а идентификацию отдельных компонентов производили на основе сравнения времен удерживания определяемых компонентов с данными библиотеки масс-спектрометрических данных Wiley 275 (275000 масс-спектров), а также по атласам масс-спектров и по линейным



индексам удерживания и электронной библиотеки А.В.Ткачева. Количественный анализ проводили путем вычисления площадей соответствующих пиков на хроматограмме, построенной по полному ионному току. При полном совпадении масс-спектров и линейных индексов удерживания идентификация считалась окончательной.

Для количественного определения индивидуальных фитонцидов необходима калибровка детектора масс-спектрометра. В качестве стандарта мы использовали химически чистый альфа-пинен, производства фирмы Sigma. Стандартные смеси, применяемые для калибровки, готовили растворением определенной навески альфа-пинена в определенном объеме этанола. Таким образом были приготовлены смеси с содержанием альфа-пинена: 5 мкг/мл; 20 мкг/мл; 50 мкг/мл; 200 мкг/мл.

Калибровочный график по всем ионам альфа-пинена приведен на рисунке 1.

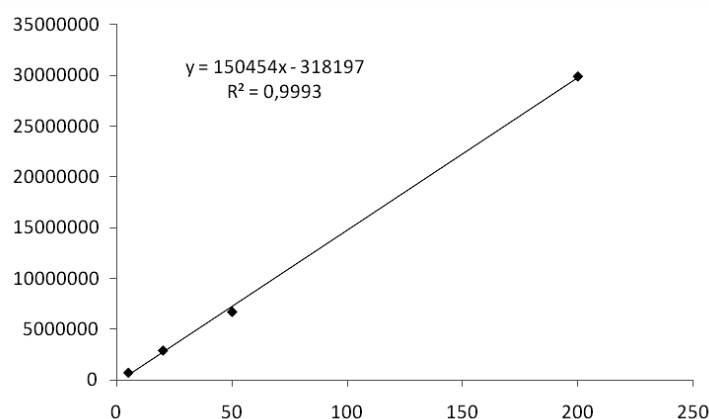


Рисунок 1. Градуировочный график для определения  $\alpha$ -пинена и монотерпенов, диапазон концентраций – 5-200 мкг/мл.

В таблице 1 представлены качественные и количественные характеристики состава летучих фитонцидов сосны обыкновенной.

Таблица 1. Содержание летучих терпенов, выделяемых из древесной зелени сосны обыкновенной в этанол при температуре 200 С (динамический режим, скорость потока гелия 50 мл/мин, время отбора пробы – 60 час.)

№ п/п	Время уд., мин.	RI*	Компонент	Содержание, % от суммы	Содержание, мг от исх. навески	Содержание, мг на 100 г а.с.др.зелени
1	7.36	932	Альфа-пинен	13.28	0.33	0.27
2	7.82	947	Камфен	2.71	0.07	0.06
3	8.73	976	Бета-пинен	3.98	0.10	0.08
4	9.23	991	Бета-мирцен	5.63	0.14	0.11
5	9.85	1010	Дельта-3-карен	15.65	0.39	0.32
6	10.07	1014	Альфа-терпинен	0.53	0.01	-
7	10.50	1027	Бета-фелландрен	23.43	0.58	0.48
8	11.20	1048	Бета-транс-оцимен	1.62	0.04	0.03
9	11.56	1058	Гамма-терпинен	1.03	0.03	0.02
10	12.60	1088	Альфа-терпинолен	6.27	0.16	0.13
11	15.33	1164	Бета-транс-терпинеол	0.63	0.01	-
12	15.75	1173	Терпинен-4-ол	0.98	0.02	0.01
13	19.49	1286	Борнилацетат	0.75	0.02	0.01
14	29.85	1600	Элеменол	1.66	0.04	0.03

15	31.49	1648	Дельта-кадинол	5.68	0.14	0.11
16	37.24	1819	Гексадеканаль	0.55	0.01	-
17	37.47	1825	Фарнезилацетат	1.27	0.03	0.02
18	37.68	1830	Неролидолизобутаноат	2.74	0.07	0.06
19	38.25	1842	Фарнезилацетат	1.61	0.04	0.03
20	38.62	1869	Диизобутилфталат	8.94	0.22	0.18
21	38.76	1877	Кадинолпропионат	1.06	0.03	0.02
<b>ИТОГО:</b>				100.00	2.61	1.97

В ходе работы было идентифицировано 21 компонент. Было установлено, что в состав летучих фитонцидов в наибольших концентрациях содержится альфа-пинен, дельта-3-карен и бета-фелландрен в концентрациях 0,27 мг/100 г, 0,32 мг/100 г, 0,48 мг/100 г соответственно. Общее количество выделившихся терпенов составило не более 2 мг на 100 г абсолютно сухой древесной зелени сосны обыкновенной.

Также представлял интерес изучить динамику выделения терпенов при различной длительности выдувания летучих фитонцидов из древесной зелени сосны обыкновенной потоком гелия. На рисунке 2 представлена зависимость количества выделившихся веществ от времени.

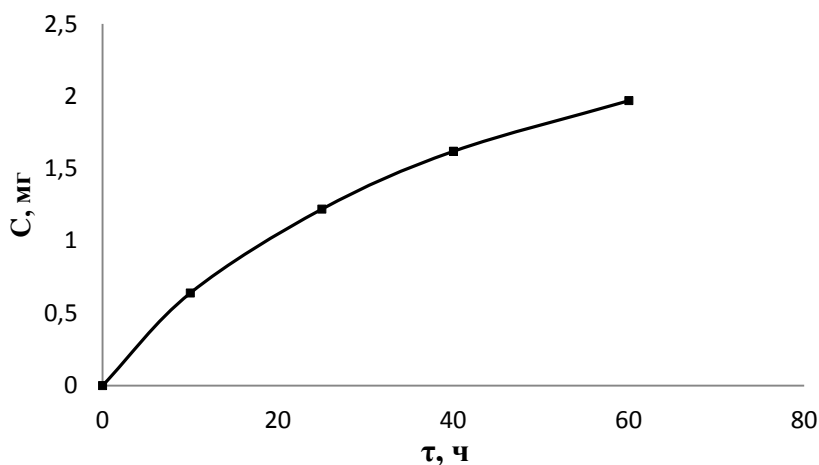


Рисунок 2. Зависимость количества выделившихся терпенов от времени.

Таким образом полное выделение терпенов наблюдается при выдувании летучих фитонцидов потоком гелия в течении 60 часов.

## ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ АЦЕТОНЛИГНИНА В СРЕДЕ БУТАНОЛА

Мирошникова А.В.

научные руководители: д-р хим. наук, проф. Кузнецов Б.Н.,

канд. хим. наук Шарыпов В.И.

*Институт химии и химической технологии СО РАН,*

*Сибирский федеральный университет*

В последнее время возрос интерес к получению биотоплив из растительного сырья в частности из древесины и ее компонентов. Лигнин, наряду с целлюлозой является наиболее распространенным природным полимером, однако большая его часть складывается на открытых полигонах в виде отходов либо сжигается. Отсутствие эффективных способов утилизации лигнина негативно сказывается на экологии окружающей среды. Перспективным направлением получения востребованных продуктов из лигнина является его переработка в жидкие моторные топлива, основанная на термической деполимеризации в сверхкритических средах (алифатических спиртах) [1].

Использование катализаторов в этих процессах, в частности твердых катализаторов кислотного типа, позволяет увеличить выход жидких продуктов и снизить содержание в них кислорода [2 -3].

Известно, что нативный лигнин химически связан с карбогидратами древесины и поэтому не может быть выделен из нее в неизменном состоянии. Поэтому состав и химические свойства препаратов лигнина во многом определяется способом их получения. С точки зрения гетерогенного катализа важно снизить диффузионные ограничения, связанные с перемещением сырья к поверхности катализатора и образующихся продуктов в реакционную среду. Органосольвентные лигнины способны растворяться в органических растворителях при нормальных условиях. Одним из способов получения препарата лигнина подобного типа является экстракция древесины ацетоном после ее активирования различными методами - ацетонлигнин

Цель настоящей работы заключается в исследовании процесса термопревращения в среде бутанола ацетонлигнина, выделенного из древесины осины и изучении действия твердых катализаторов кислотного типа на выход и состав образующихся продуктов.

Ацетонлигнин получали из древесины осины измельченной до размера частиц менее 5 мм, предварительно подвергнутой гидролизу в дистиллированной воде при отсутствии катализаторов. Смесь помещали в 0,5- литровый автоклав, нагревали до 185 °С и выдерживали 1 ч. По окончании гидролиза автоклав охлаждали, гидролизованную древесину фильтровали под вакуумом и высушивают в сушильном шкафу при 105 °С до постоянного веса. Далее 20 г сухой гидролизованной древесины смешивали с 500 мл ацетона и кипятили в течение 1 ч. Полученный ацетонлигнин исследовали методами ИК - спектроскопии, термогравиметрии и элементного анализа.

Исследование процесса термического превращения ацетонлигнина проводили во вращающемся автоклаве емкостью 0,25 л, при температуре 300 °С, в среде бутанола, при рабочем давлении 1,2-4,6 МПа. Используемые катализаторы были синтезированы в институте катализа СО РАН. Некоторые характеристики катализаторов приведено в таблице 1. После эксперимента содержимое автоклава количественно выгружали. Далее конденсированные продуктом подвергали последовательной экстракции в



гексане и ацетоне и определяли их выход. Аликвотная часть гексанрастворимых продуктов исследовалась методом хромато – масс- спектрометрии.

Полученные результаты показали, что полученный образец лигнина полностью растворяется в ацетоне и бутаноле при 25°C. В ИК-спектре ацетонлигнина (рис.1) присутствуют характерные для лигнинов полосы поглощения 3428 см<sup>-1</sup> – широкая сильная полоса, характерная для валентных колебаний ассоциированных Н-связей гидроксильных фенольной и алифатической природы. Полосы при 2935, 2851 см<sup>-1</sup> - симметричные и асимметричные валентные колебания СН<sub>2</sub>- групп. Полоса 1463 см<sup>-1</sup> - ассиметричные деформационные колебания метиленовой и метильной групп. Полосы 1608, 1516, 1463 и 1426 см<sup>-1</sup> относят к скелетным колебаниям ароматического кольца. Интенсивный сигнал полосы колебания в области 1702 см<sup>-1</sup> характерен для карбонильной группы. Область 1325-1330 см<sup>-1</sup> - скелетные колебания сиригильного кольца и колебания конденсированного гваяцильного кольца (т.е. гваяцильное кольцо, замещенное в положении 5). Сравнение интенсивностей полос 1270 (ср.) и 1216 (с.) см<sup>-1</sup> говорит о том, что исследуемый образец является листовым лигнином. Полосы 1116 и 1033 см<sup>-1</sup> можно отнести как к С–О–С, так и к С–О во вторичных и первичных спиртах, соответственно, а также к плоскостным деформационным колебаниям С–Н в аренах сиригильного и гваяцилсиригильного типов, соответственно. Полоса 831 см<sup>-1</sup> – С–Н-внеплоскостные деформационные колебания в положениях 2 и 6 сиригильного кольца.

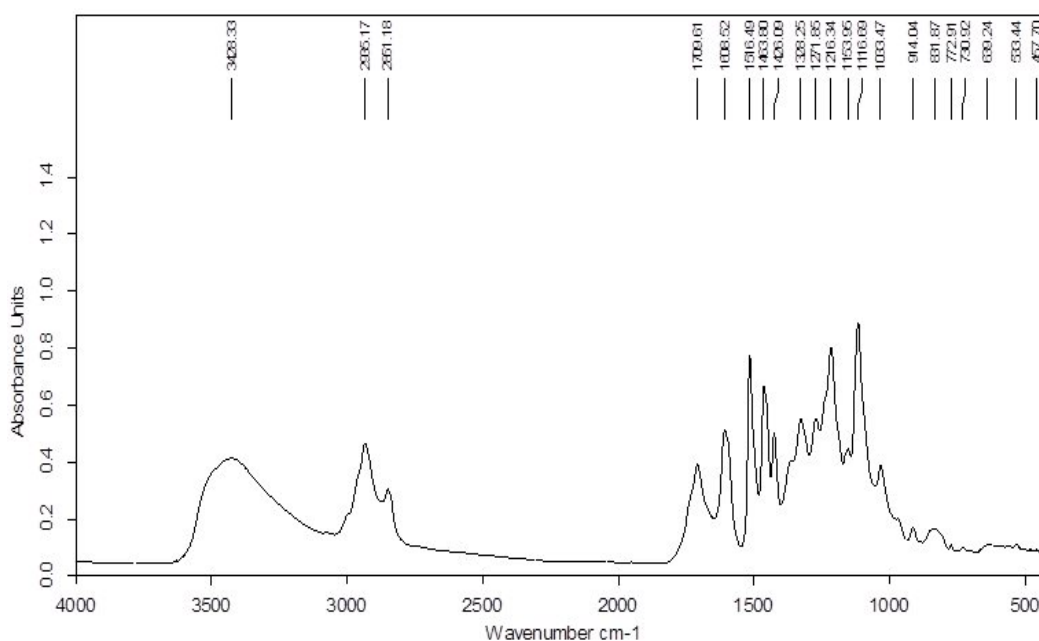


Рисунок 1. ИК-спектр ацетонлигнина

Таблица 1. Характеристика катализаторов, используемых в экспериментах по исследованию термического превращения ацетонлигнина в среде бутанола

Обозначение катализатора	Характеристики катализатора
МА-7	(W-Mg-Al; Mg/Al=3)



ZA-8	(W-Zn-Al, Zn/Al=2)
НВКЦ-60	Высококремнеземный цеолит Н-формы с силикатным модулем 60
WZA-2	(W/(Zn/Al=2)
NiCu/SiO <sub>2</sub> -400	(Ni=56, Cu=8,2, Si=18,2) T <sub>восст</sub> , 400°C
NiCu/SiO <sub>2</sub> -500	(Ni=56, Cu=8,2, Si=18,2) T <sub>восст</sub> , 500°C
20-NiCuMo/SiO <sub>2</sub>	(Ni=46, Cu=6,7, Mo=11,7, Si=15) Mo·100/(Mo+Ni)=20
30-NiCuMo/SiO <sub>2</sub>	(Ni=41, Cu=6, Mo=17,8, Si=13,3) Mo·100/(Mo+Ni)=30

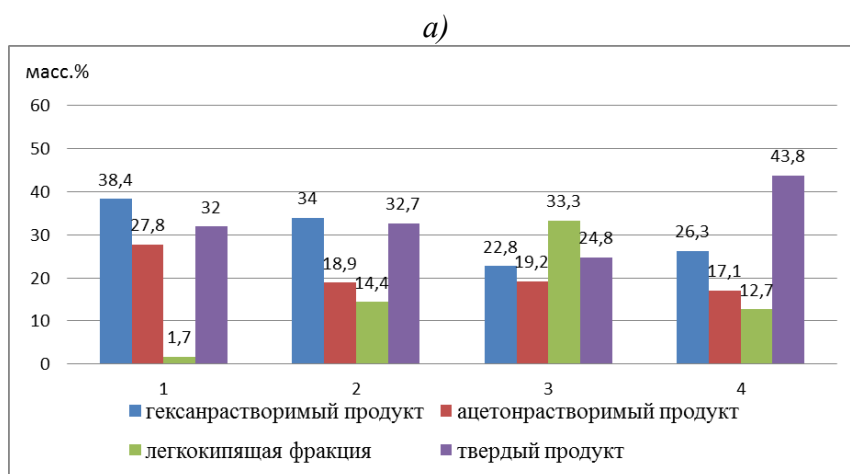
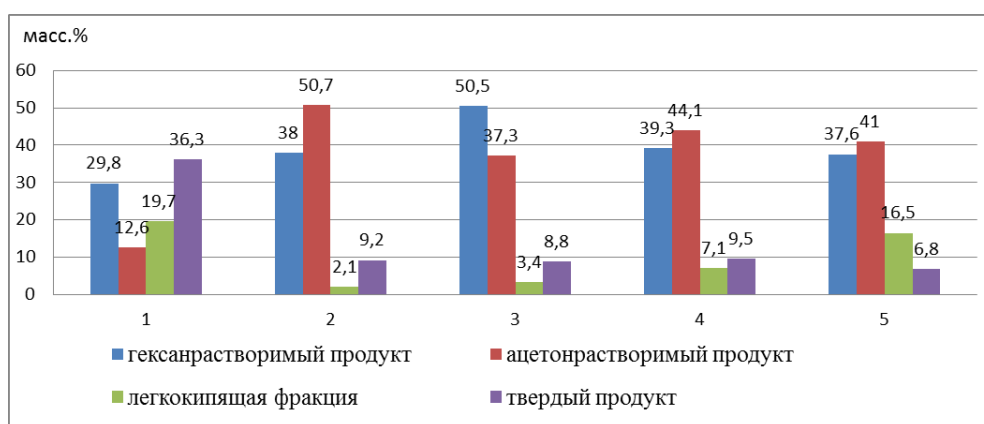


Рисунок 2. влияние исследуемых катализаторов на выход продуктов термомпревращения ацетонлигнина: а-(1-без катализатора, 2- NiCuMo/SiO<sub>2</sub> (500) 20%, 3-NiCuMo/SiO<sub>2</sub> (500) 30%, 4-NiCu/SiO<sub>2</sub>(400), 5-NiCu/SiO<sub>2</sub>(500)), б-(1-WZA-2, 2-ZA-8, 3-НВКЦ-60, 4-МА-7)

Использование катализаторов приводит к существенному изменению выхода и состава получаемых продуктов (рис.2). Катализатор NiCuMo/SiO<sub>2</sub> 30% (500) приводит к увеличению гексанрастворимых продуктов, НВКЦ-60 значительно увеличивает

выход легкокипящей фракции, NiCuMo/SiO<sub>2</sub> 20% (500) увеличивает выход ацетонрастворимых продуктов, а катализатор МА-7 увеличивает выход твердого продукта.

На хроматограммах жидких продуктов (рис.3), хорошо видно, что, использование катализаторов существенно влияет на состав жидких продуктов, в частности, использование катализатора NiCuMo/SiO<sub>2</sub> 20% (500) значительно уменьшает выход фенола, фенолпроизводных и бензолпроизводных продуктов. Производные фенола и бензола в основном представлены метоксифенолами и метоксибензолами.

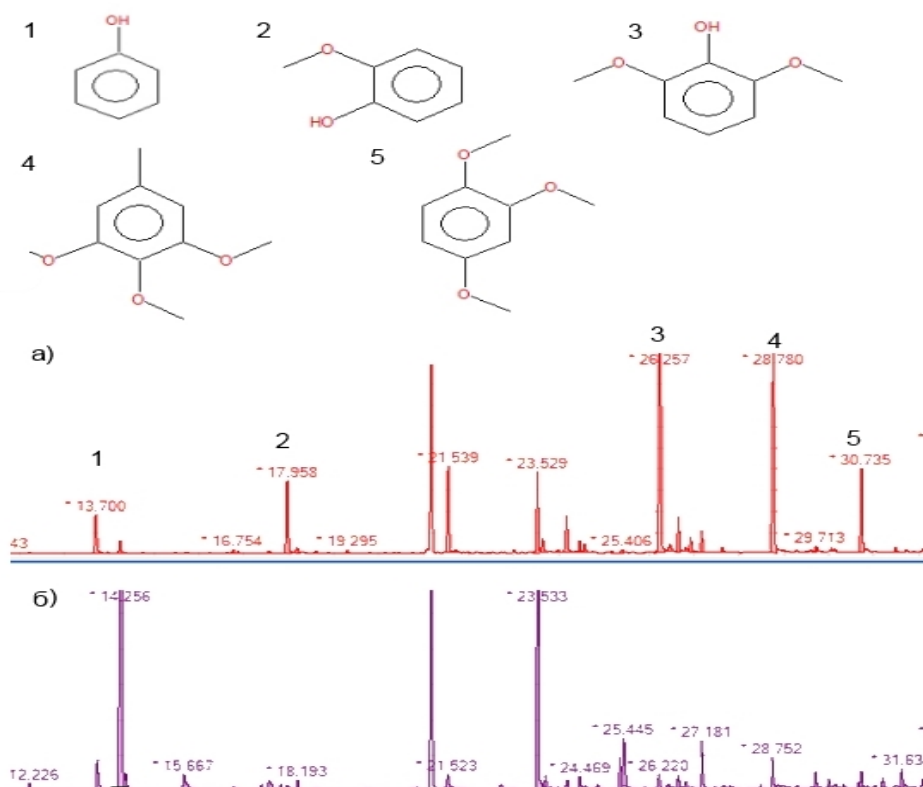


Рисунок 3. фрагменты хроматограмм жидких продуктов термоконверсии ацетонлигнина в бутаноле при 300°С: а- в отсутствии катализатора, б- присутствии катализатора NiCuMo/SiO<sub>2</sub> 20%(500)

#### Выводы:

1. Методом предварительного гидролиза в воде при температуре 185°С и последующей экстракции в ацетоне был выделен органосольVENTный (растворимый в ацетоне и бутаноле при нормальных условиях) лигнин из древесины осины. Проведено исследование его состава и термических свойств методами ИК, ТГА и элементного анализов.

2. Проведено исследование термических превращений ацетонлигнина в среде бутанола в присутствии твердых катализаторов кислотного типа. Показано, что катализатор NiCuMo/SiO<sub>2</sub> 30%(500) увеличивает выход жидких гексанрастворимых продуктов на 20,3 масс.%, катализатор НВКЦ-60 увеличивает выход фракции легкокипящих продуктов на 13,6 масс.%.

3. Методом хромато –масс- спектрометрии установлен вещественный состав гексанрастворимой фракции жидких продуктов термопревращения ацетонлигнина в среде бутанола в присутствии твердых кислотных катализаторов.

#### Список литературы

1. Боголицын, К. Г. Перспективы применения сверхкритических флюидных технологий в химии растительного сырья/К. Г. Боголицын//Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. – 2007 – Т. 2, № 1. – С. 16-27.

2. Zakzeski, J. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals/J. Zakzeski, P.C.A. Bruijninx, A.L. Jongerius, B.M. Weckhuysen// Chem. Rev.- 2010. - No110. - P. 3552–3599.

3. Xu, T. EtcheverryHydro-liquefaction of woody biomass in sub- and super-critical ethanol with iron-based catalysts/T. Xu//Fuel. - 2008. - Vol.8. - P. 335–345.





## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ Sn-Li

Москвина Л. Р.,

научный руководитель канд. физ.-мат. наук Попов З. И.

*Сибирский федеральный университет*

*Институт физики СО РАН*

Литий-ионные аккумуляторы очень быстро завоевали огромную популярность и практически обеспечили развитие сетей сотовых телефонов. Во всем мире проводится интенсивная работа с целью усовершенствования характеристик литий-ионных аккумуляторов. Основные усилия направлены на поиск новых материалов отрицательного и положительного электродов, а также на поиск возможностей модификации известных материалов с целью повышения их удельной емкости [1]. Перспективным материалом для анодов литий-ионных аккумуляторов является олово, ввиду его большой объемной емкости  $\sim 2000 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{cm}^3$ . Основная проблема в использовании олова это резкое снижение его емкости при циклическом использовании. Один из путей обойти эту проблему это использование наноструктур из олова[2].

В нашей работе была исследована зависимость высоты барьера, при диффузии атома лития, от структуры кристаллического олова. Все расчеты осуществлялись с помощью квантово-химического моделирования в программном пакете VASP в рамках метода функционала плотности (DFT) с использованием базиса плоских волн и PAW формализма.

На начальном этапе были оптимизированы элементарные ячейки трех структур олова разной симметрии (рисунок 1).

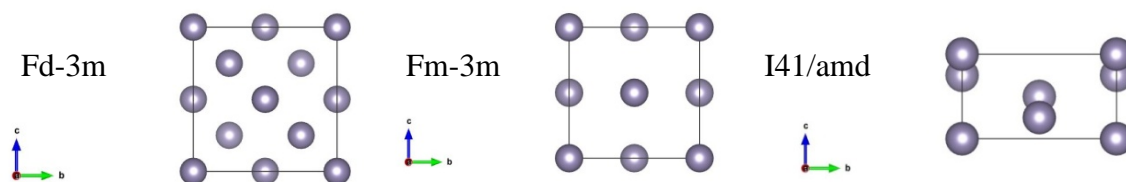


Рисунок 1. Структуры олова

Количество k-точек вдоль каждого из направлений составляло  $10 \times 10 \times 10$ . Энергия обрезания плоских волн была равна 200 эВ. Данные об оптимизированных структурах олова представлены в таблице 1.

Таблица 1. Симметрии структур и их энергии

Симметрия структуры	Полная энергия E, эВ
Fd-3m	-3.835
Fm-3m	-3.773
I 41/amd	-3.796

Далее были сгенерированы суперячейки большего размера, где размер ячейки в каждом из направлений составляла  $\sim 10 \text{ \AA}$ . При оптимизации количество k-точек составляло  $3 \times 3 \times 3$ . Данные этих ячеек проиллюстрированы в таблице 2.

Таблица 2. Объемы ячеек и соответствующие им симметрии

Симметрия структуры	Количество атомов	Объем ячейки, Å <sup>2</sup>
Fd-3m	64	2355
Fm-3m	72	2006
I 41/amd	48	1365

Далее в эти ячейки был помещен атом лития и произведена релаксация полученных соединений. Рассчитанные энергии связи по формуле:

$$\Delta E = E(\text{LiSn}_x) - x \cdot E(\text{Sn}) - E(\text{Li}). \quad (1)$$

представлены в таблице 3.

Таблица 3. Энергия связи атома лития в структуре олова

Симметрия структуры	Стехиометрия	Энергия связи $\Delta E$ , эВ
Fd-3m	LiSn <sub>64</sub>	-0.400
Fm-3m	LiSn <sub>72</sub>	-0.405
I 41/amd	LiSn <sub>48</sub>	-0.743

Для всех структур были рассчитаны высоты барьеров перехода атома лития между соседними оптимальными положениями. Результаты расчетов представлены в таблице 4.

Таблица 4. Высоты барьеров перехода атома лития

Симметрия структуры	Высота барьера, эВ
Fd-3m	0.184
Fm-3m	0.206
I 41/amd	0.137

Из таблицы 4 видно, что при переходе от тетрагональной симметрии к кубической высота барьера перехода атома лития возрастает.

В процессе насыщения структуры олова атомами лития могут образовываться новые фазы, поэтому существует необходимость исследования структур образующихся в процессе насыщения олова литием. Для этого, при помощи алгоритма поиска стабильных фаз, реализованного в программе UniversalStructurePredictor:EvolutionaryXtallography(USPEX) [3] в рамках метода функционала плотности (DFT) был произведен расчет полной энергии систем Li<sub>x</sub>Sn<sub>(1-x)</sub> (x изменяется от 0 до 1). В таблице 5 представлены соединения олова с литием, обладающие наибольшими значениями разницы полной энергии  $\Delta E$ , которая вычисляется по формуле:

$$\Delta E = E(\text{Li}_x\text{Sn}_{(1-x)}) - x \cdot E(\text{Li}) - (1-x) \cdot E(\text{Sn}), \quad (2)$$

где E(Li) соответствует энергии кристаллического лития, а E(Sn) – энергии  $\alpha$ -фазы кристаллического олова.

Таблица 5. Параметры соединений олова с литием

Стехиометрия	Энергия $\Delta E$ , эВ	Значения x в Li <sub>x</sub> Si <sub>(1-x)</sub>	Симметрия
Li <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	-4.984	0.4	C2/m



$\text{Li}_2\text{Sn}_3$	-3.695	0.6	P2/m
$\text{Li}_4\text{Sn}$	-4.466	0.2	P-1

На рисунке 2 синими точками показаны значения  $\Delta E$  всех рассчитанных структур состава  $\text{Li}_x\text{Sn}_{(1-x)}$

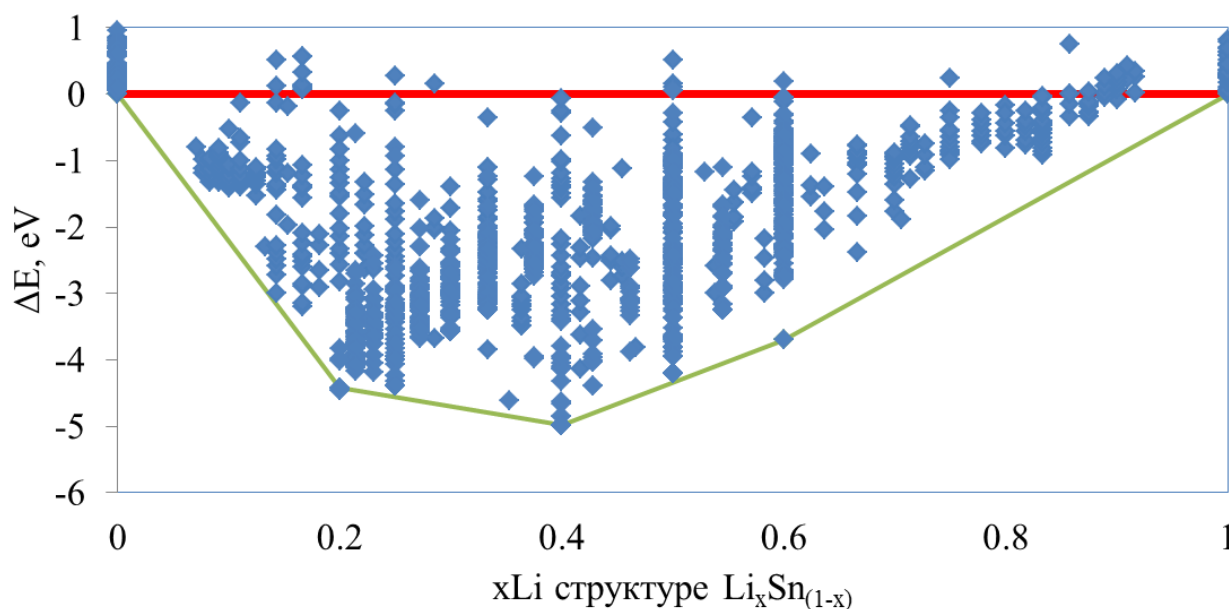


Рисунок 2. Разница полной энергии рассчитанных структур (показано маркировкой) по отношению к энергии кристаллического кремния и лития

Показано, что соединение состава  $\text{Li}_3\text{Sn}_2$  с симметрией C2/m обладает более высокой стабильностью, чем структуры с другой стехиометрией. На рисунке 2 эта точка находится ниже остальных с разницей энергии  $\Delta E = -4.984$  эВ.

В результате работы были рассчитаны высоты барьеров перехода атома лития в различных структурах олова. Показано, что при переходе от тетрагональной симметрии к кубической, высота барьера перехода атома лития между локальными минимумами в структуре олова возрастает на 0.047 эВ. При помощи алгоритма USPEX показано, что из всех структур переменного состава  $\text{Li}_x\text{Sn}_{(1-x)}$ , наибольшей устойчивостью обладают соединения олова с литием при  $x = 0.4$ .

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (№14-02-31309)*



## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ОБРАЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ КОВЕЛЛИНА

Мурашева К.С.

научный руководитель канд.хим.наук Сайкова С.В.

*Сибирский федеральный университет*

В системе Cu-S возможно существование широкого спектра устойчивых соединений различного состава, в том числе и нестехиометрических, что обусловлено структурной перестройкой их кристаллических решеток, а также возникновением значительного количества собственных дефектов. Это приводит к разнообразию физических свойств сульфидов меди, которые определяются в основном их составом. Таким образом, в процессе синтеза можно получить материал с заранее заданными свойствами.

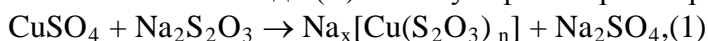
Ковеллин, как полупроводник p-типа, имеет дырочную проводимость, обусловленную наличием акцепторных уровней, связанных с вакансиями меди в решетке, узкий интервал запрещенной зоны (1-2 эВ), низкое сопротивление порядка  $10^{-7}$  Ом\*м, высокую температуру плавления (1000 – 1300 °С), поэтому преобразователи, изготовленные на основе этого материала, могут работать в широком интервале температур. Благодаря своим оптическим и электрическим свойствам, он широко применяется в производстве полупроводниковых электрохимических ячеек, датчиков, катализаторов и преобразователей солнечной энергии. Кроме того, наночастицы сульфида меди в качестве модельных объектов представляют интерес для изучения явлений, происходящих при флотации. В данной работе наноразмерные частицы сульфида меди синтезировали разложением тиосульфатного комплекса меди в гидротермальных условиях.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

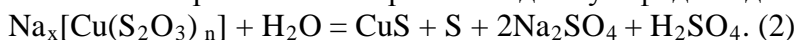
Синтез осуществляли по методике: к 10 мл водного раствора сульфата меди ( $C=0,005$  моль/л) приливали равные объемы растворов тиосульфата натрия ( $C=0,02 - 0,005$  моль/л) и стабилизатора ПВП ( $C=0,001 - 0,00005$  моль/л). В образцах без стабилизатора раствор ПВП заменяли равным объемом деионизированной воды. Полученный раствор нагревали на водяной бане при 95 °С в течение 60 мин, при этом окраска растворов изменялась от бесцветного или зеленоватого раствора до золотисто-коричневого. Полученные золи, содержащие наночастицы сульфида меди, были изучены методами *uv-vis*-спектроскопии, РФА, ПЭМ и динамического рассеяния света (DLS).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В системе «соль меди (II) – тиосульфат натрия» протекает реакция:



где  $n=1, 2$  или  $3$ ,  $x=2n-1$ . В зависимости от соотношения реагентов могут образовываться комплексы различного состава ( $\text{CuS}_2\text{O}_3^-$ ,  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ ,  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ ), в которых ионы меди, как правило, имеют степень окисления +1. Медь координирует тиосульфат-ионы через атом серы, поэтому такие комплексы легко переходят в сульфид меди даже при невысокой температуре. Зеленый раствор комплексного соединения при нагревании разлагается с образованием черного осадка сульфида меди:



#### 1. Влияние концентрации реагентов

В результате предварительных экспериментов установлено, что использование раствора  $\text{CuSO}_4$  с концентрацией более 0,005 моль/л приводит к образованию агрегативно и седиментационно неустойчивых зольей даже в присутствии стабилизирующих



агентов, наиболее эффективным из которых оказался поливинилпирролидон (ПВП), который применяли в дальнейших экспериментах.

На оптических спектрах образцов, полученных при различном молярном отношении медь/тиосульфат-ион (2/1, 1/1, 1/2, 1/3, 1/4) в присутствии и отсутствии ПВП. Для всех образцов наблюдается поглощение в области 300-500 нм и широкая полоса поглощения в интервале длин волн 1000-1300 нм, что характерно для нч ковеллина CuS. Сравнение оптической плотности растворов при длине волны 1100 нм показало, что максимальное значение наблюдается для образцов с молярным отношением медь/тиосульфат-ион 1/1 и 1/4 (рис.1а), при других отношениях значения гораздо меньше. При этом для концентрации лиганда 0,005 моль/л (для  $\text{Cu}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 1:1$ ) преобладает комплекс  $\text{CuS}_2\text{O}_3^-$  (75%) по диаграмме распределения форм, а при концентрации 0,02 моль/л ( $\text{Cu}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 1:4$ ) образуются комплексы различного состава ( $\text{CuS}_2\text{O}_3^-$ ,  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ ,  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ ) в соотношении по мольной доле 15%/ 35% /50% соответственно.

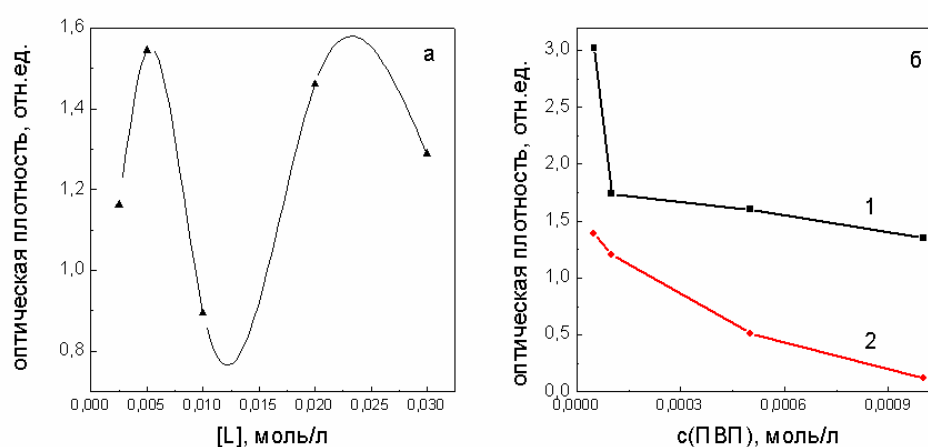


Рисунок 1. Изменение оптической плотности растворов при 1100 нм в зависимости от концентрации лиганда (а) и от концентрации ПВП (б), время контакта с воздухом, ч: 1 – 120, 2 – 0,5.

На рисунке 1б приведены зависимости величин оптической плотности растворов при 1100 нм от концентрации стабилизатора. С увеличением концентрации ПВП наблюдается снижение интенсивности максимума в ИК-области, что, возможно, связано с уменьшением скорости формирования нч CuS вследствие комплексования с ПВП. Через 5 дней контакта с кислородом воздуха (рис.1б, 1) у образцов увеличивается значение оптической плотности, это может свидетельствовать о дальнейшем протекании процесса образования наночастиц и увеличении их концентрации или их укрупнении (но при этом выпадения осадка не наблюдалось).

## 2. Влияние длительности нагрева

Методом динамического рассеяния света контролировали размер частиц образующегося CuS при варьировании времени нагрева до 95 °С растворов ( $\text{Cu}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 1:4$ ,  $c(\text{ПВП}) = 0,0005 \text{ М}$ ). Наблюдается увеличение среднего диаметра частиц (рис. 2), который достигает максимального значения 334 нм после 30 минут нагревания, после чего происходит уменьшение размера до 48 нм спустя 60 минут нагрева, далее заметных изменений не зафиксировано. Время нагрева 60 минут было выбрано как оптимальное.

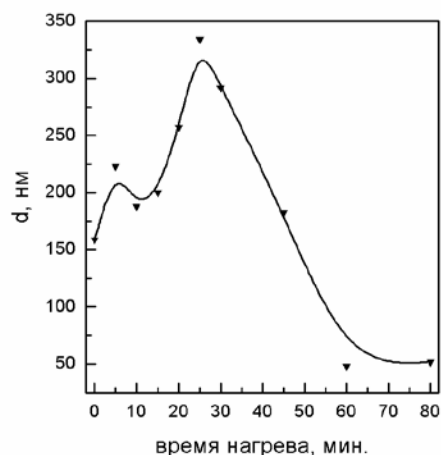


Рисунок 2. Зависимость гидродинамического диаметра частиц от времени нагрева раствора.

### 3. Исследование образцов методами РФА, ПЭМ.

Рентгенофазовый анализ осадка, полученного выпариванием исходного золя с начальной концентрацией сульфата меди и тиосульфата натрия 0,01 М (молярное отношение 1:1) показал, что продукт является ковеллином - гексагональный CuS. Уширенные пики свидетельствуют о наноструктурированности осадка (рис. 3).

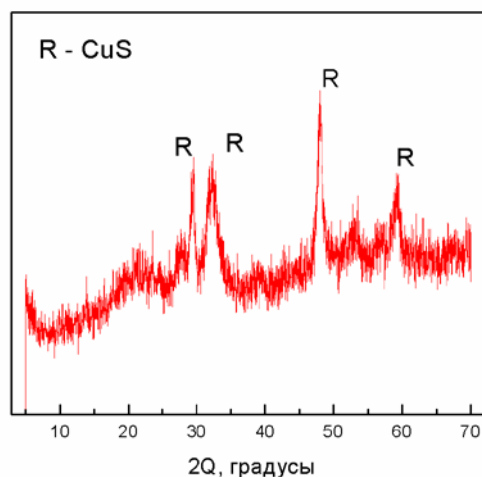


Рисунок 3. Дифрактограмма образца, полученного при молярном отношении  $CuSO_4 / Na_2S_2O_3 = 1$  (0,01 М)

Результаты ПЭМ (рис. 6) для образцов с молярным отношением  $Cu^{2+}/S_2O_3^{2-} = 1:4$ , без стабилизатора (а) и в присутствии ПВП (0,0005 М) (б) свидетельствуют о формировании крупных нч размером около 60 нм без стабилизатора, которые спустя несколько часов стояния золя выпадают в осадок. Применение стабилизатора (ПВП) приводит к уменьшению размера частиц до  $20 \pm 10$  нм, золи устойчивые несколько дней.

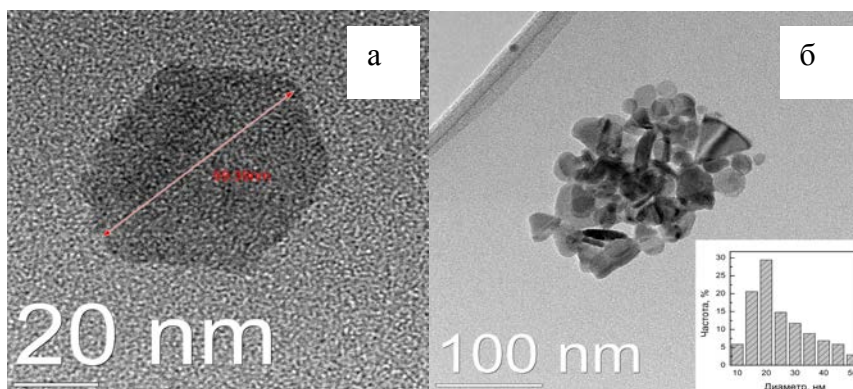


Рисунок 6. Микрофотографии (ПЭМ) золь образцов без (а) и в присутствии (б) стабилизатора.

В ходе исследований было установлено, что использование раствора соли меди (II) с начальной концентрацией более 0,005 моль/л приводит к образованию агрегативно и седиментационно неустойчивых золь даже в присутствии стабилизирующих агентов, наиболее эффективным проявил поливинилпирролидон. Увеличение концентрации ПВП приводит к снижению скорости формирования нч сульфида меди вследствие возможного комплексования с ПВП. Сравнение оптической плотности при длине волны 1100 нм для растворов с различным молярным отношением медь/тиосульфат-ион показало, что максимальное значение наблюдается для образцов с молярным отношением 1/1 и 1/4. Начальные концентрации ПВП (0,0005 М) и  $\text{Cu}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 0,005:0,02$  были выбраны для дальнейших экспериментов. Методом DLS было проведено исследование влияния времени нагрева до  $95^\circ\text{C}$  на размер частиц в растворе, в качестве оптимального было выбрано 60 минут. Рентгенофазовый анализ осадка показал, что продукт является ковеллином - гексагональный CuS. По результатам ПЭМ видно, что применение стабилизатора (ПВП) приводит к уменьшению размера частиц до  $20\pm 10$  нм, а для частиц, полученных без стабилизатора, размер составляет около 60 нм.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-17-00280).*

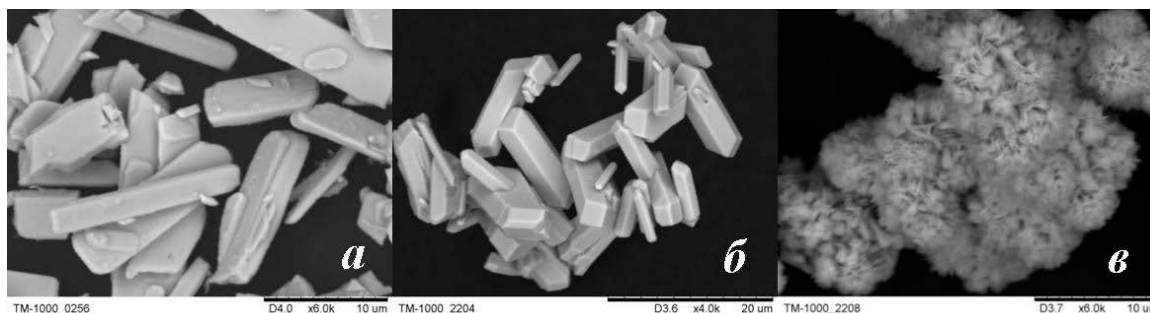
## ОКСОНИТРАТ ВИСМУТА КАК ПРЕКУРСОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИТРАТА ВИСМУТА

Найденко Е.С., Аргамонова А.А.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск,  
Новосибирский государственный технический университет.*

Соединения висмута широко используются в технике и медицине. Большое значение для микробиологии и медицины имеет цитрат висмута, являющийся основным активным компонентом противоязвенных препаратов типа «Де-Нол» (Нидерланды). Получаемые для медицинских целей соединения должны удовлетворять требованиям высокой чистоты. В связи с этим нами предложен синтез высокочистых цитратов висмута по реакции взаимодействия оксонитрата висмута с растворами минеральных и органических кислот. В настоящей работе исследован процесс получения цитрата висмута по реакции твердый оксонитрат висмута – раствор лимонной кислоты. Исходные оксонитраты представляли собой соединения составов  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (I) и  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (II). Технологическое преимущество использования соединения (I) для синтезов состоит в том, что из висмутсодержащих азотнокислых растворов оно осаждается при комнатной температуре, тогда как соединение (II) – при 60 °С. Данные электронно-микроскопических снимков показали (рис. 1), что соединение (I) имеет слоистое строение: плотные упаковки наноразмерных слоев (рис. 1, а), а соединение (II) представляет собой хорошо окристаллизованные короткопризматические кристаллы с наибольшим размером единичного кристалла в базисной плоскости 2–10 мкм, а по толщине 1–3 мкм (рис. 1, б).

Исследования взаимодействия твердых оксонитратов (I) и (II) с водными растворами лимонной кислоты при комнатной температуре с целью получения цитрата висмута показали, что процесс обмена проходит быстрее в случае (II), что доказано химическим анализом и электронно-микроскопическими данными. Чистый целевой продукт – цитрат висмута состава  $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$  – количественно образуется через 1 ч после начала реакции (рис. 1, в). Анализ твердых продуктов реакции показал, что при использовании в качестве прекурсора (I) даже через 4 ч после начала реакции продукт содержит примесь (I).



*Рис. 1. Микрофотографии образцов  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (а),  
 $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (б) и  $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (в)*

Проведенные исследования свидетельствуют, что цитрат висмута высокой чистоты целесообразно получать из моногидрата нитрата оксогидроксовисмута состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  путем перевода его в цитрат висмута  $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$  при обработке водным раствором лимонной кислоты при температуре процесса  $(23 \pm 2)$  °С.



**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С МОНОВАКАНСИЕЙ В БИГРАФЕНЕ****Николаева К.М.****научный руководитель канд. физ.-мат. наук Кузубов А.А.***Сибирский федеральный университет*

Исследованию электронных свойств графена посвящено немалое количество теоретических и экспериментальных работ. Интерес к данному материалу вызван его уникальными свойствами. Одним из свойств графена, широко дискутируемых в контексте спинтроники, является эффект Кондо, связанный с влиянием примесей на электронную и магнитную структуры графена. Довольно крупные атомы переходных металлов могут адсорбироваться на графене как адатомы и замещать один или два атома углерода. Наиболее привлекательными являются структуры с атомами Fe, Mn, V, адсорбированными на вакансиях, поскольку обладают большим магнитным моментом. Еще одним преимуществом таких структур как материалов спинтроники служит низкая подвижность вакансий и адсорбированных на них атомов переходных металлов в виду высоких барьеров миграции. Наряду с монослоем графена исследования проводились для биграфена, содержащего моновакансию с адсорбированным на ней атомом металла (Au, Mn, Mo).

Целью данной работы являлось квантово-химическое исследование сорбции переходных металлов на моновакансии в биграфене, а также изучение миграции металлов с поверхности через моновакансию в межслоевое пространство.

В настоящей работе исследования осуществлялись с помощью квантово-химического моделирования в программном пакете VASP в рамках метода функционала плотности (DFT) с использованием базиса плоских волн и PAW формализма. Вычисления проводились с применением обобщенного градиентного приближения (GGA) – обменно-корреляционного функционала PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) с коррекцией Grimme, учитывающей ванн-дер-ваальсово взаимодействие. Для нахождения переходного состояния и потенциальных барьеров при переходе атома переходного металла с поверхности биграфена через вакансию в межслоевое пространство был применен метод упругой ленты (nudged elastic band).

На начальном этапе была проведена оптимизация элементарной гексагональной ячейки биграфена ( $a=b=2.45\text{Å}$ ,  $c = 3.33\text{Å}$ ). Далее было проведено моделирование суперячейки биграфена ( $5\times 5\times 1$  элементарных ячеек графена) с одиночной моновакансией. При этом были рассмотрены два типа расположения вакансии: в первом случае вакансия располагалась прямо над атомом углерода соседней плоскости, во втором вакансия располагалась над шестиугольником.

При нахождении оптимальной геометрии элементарной ячейки и суперячейки обратное пространство в первой зоне Бриллюэна автоматически разбивалось на сетку по схеме Монхорста-Пака, количество  $k$ -точек вдоль каждого из направлений составляло  $12\times 12\times 1$  и  $3\times 3\times 1$  соответственно. Для отделения образов биграфена, находящихся в соседних ячейках, в условиях расчетов с периодическими условиями, задавался вакуумный промежуток  $20\text{Å}$ , вдоль нормали к углеродным плоскостям. Энергия обрезания плоских волн  $E_{\text{cutoff}}$  в расчетах была равна  $400\text{эВ}$ . При моделировании всех исследуемых структур оптимизация геометрии проводилась до значения максимальных сил, действующих на атомы, равных  $0.01\text{эВ/Å}$ .

Согласно проведенным расчетам, наиболее энергетически выгодной оказалась структура с моновакансией, располагающейся прямо над атомом углерода соседней



плоскости. Энергия образования вакансии в данном случае составляет 7.70 эВ, а магнитный момент 1.2  $\mu_B$ . В случае биграфена, содержащего моновакансию типа hexagon, энергия образования вакансии в данном случае составляет 7.81 эВ, а магнитный момент 0.9  $\mu_B$ .

Для изучения сорбции были рассмотрены структуры с внедрением металлов Cr, Fe, Mn, Ti и V в межслоевое пространство и адсорбции на поверхности биграфена. В обоих случаях металл сорбировался на моновакансии. Для сравнения энергетической стабильности расчет энергии связи металла с биграфеном проводился по формуле:

$$E = E_{total} - E_{defect} - E_{Me}/n, (1)$$

где  $E_{total}$  – полная энергия системы,  $E_{defect}$  – энергия суперячейки биграфена с моновакансией,  $E_{Me}$  – энергия элементарной ячейки соответствующего металла,  $n$  – количество атомов металла в элементарной ячейке.

Согласно полученным результатам (таблица 1), наиболее выгодными являются структуры с расположением металлов в межслоевом пространстве, по сравнению с конфигурацией на поверхности биграфена. При этом структуры биграфена, содержащие вакансию типа hexagon, более энергетически стабильные, поскольку характеризуются большей энергией образования.

Таблица 1. Величины энергии образования и магнитный момент в зависимости от типа металла, моновакансии и сорбционного положения

Расположение металла и типа вакансии	Металл	Энергия образования, эВ	z	Магнитный момент, $\mu_B$
межслоевое пространство, вакансия: hexagon	Ti	-3.25	2.3719	0.00
	V	-2.70	1.9372	0.94
	Cr	-2.79	1.6004	2.01
	Mn	-2.92	1.4158	1.72
	Fe	-3.20	1.0637	0.00
межслоевое пространство, вакансия: top C	Ti	-2.90	2.3358	0.00
	V	-2.33	1.9448	0.57
	Cr	-2.45	1.5660	1.91
	Mn	-2.73	1.4272	2.32
	Fe	-2.99	1.0770	0.00
поверхность, вакансия: hexagon	Ti	-2.55	2.2314	0.00
	V	-1.75	1.8020	1.00
	Cr	-1.72	1.4017	2.00
	Mn	-2.13	1.2611	3.00
	Fe	-2.24	1.0298	0.00
поверхность, вакансия: top C	Ti	-2.14	2.1770	0.00
	V	-1.52	1.8184	1.00
	Cr	-1.62	1.4839	1.99
	Mn	-1.93	1.2721	3.00
	Fe	-1.92	1.0337	0.00

Согласно полученным результатам среди всех рассматриваемых структур магнитными являются соединения биграфена с Cr, Mn и V.

Также для данной системы была рассчитана спиновая поляризация (таблица 2), расчет производился по формуле:



$$\xi = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}}, \quad (2)$$

где  $n_{\uparrow}$  и  $n_{\downarrow}$  – электронная плотность состояний на уровне Ферми. Исходя из значений приведенных в таблице 2 биграфен, содержащие моновакансию типа hexagon, обладают большой спиновой поляризацией в отличие от структуры с типом вакансии top C. В положении топ d-орбитали атома переходного металла перекрываются с орбиталями атома углерода над которым расположен металл, что в свою очередь приводит к частичной делокализации d-электронов и уменьшению спиновой поляризации. В случае конфигурации hexagon атом металла слабо связан с атомами углерода второй плоскости, таким образом, d-орбитали металла остаются в виде локализованных несвязывающих состояний, которые заполнены неспаренными электронами.

Таблица 2. Величина спиновой поляризации в зависимости от расположения металла и типа вакансии в биграфене

Расположение металла	Тип вакансии	Спиновая поляризация, %
поверхность	hexagon	~100
	top C	11
межслоевое пространство	hexagon	~100
	top C	63

Далее в работе были проведено моделирование диффузии марганца с поверхности через моновакансию в межслоевое пространство и обратно.

Как видно из таблицы 3, энергетические барьеры перехода металла с поверхности биграфена через моновакансию в межслоевое пространство ниже, чем в обратном направлении. Следовательно, вероятность прямого перехода будет выше, чем обратного, что обусловлено большей энергетической стабильностью биграфена с внедренным металлом между слоями.

Таблица 3. Величины энергетических барьеров перехода атома металла с поверхности через моновакансию биграфена в межслоевое пространство

Тип вакансии	Металл	Энергетический барьер перехода, эВ	
		В прямом направлении	В обратном направлении
вакансия: hexagon	Ti	5.88	6.59
	V	4.39	5.29
	Cr	3.69	4.76
	Mn	3.01	3.78
	Fe	2.63	3.60
вакансия: top C	Ti	6.93	7.67
	V	6.66	7.51
	Cr	3.73	4.55
	Mn	2.91	3.70
	Fe	2.55	3.61

Для оценки вероятности такого перехода в работе были рассчитаны константы скорости (таблица 4) перескоков марганца с поверхности через моновакансию типа hexagon в межслоевое пространство и обратно. Данный переход был выбран для расчета вероятности перескока, поскольку система марганца интересна тем, что в ней



наблюдается существенный магнитный момент. Кроме того, в системе марганца наблюдается низкие величины энергетических барьеров, и состояние hexagon имеет большую энергию связи в случае, когда атом металла находится в межслоевом пространстве.

Константы скорости перескоков марганца рассчитывали с помощью теории переходного состояния с учетом энергии  $E_0$  нулевых колебаний атомов с частотами  $\nu_i$  по формуле:

$$k = A e^{-\frac{E_{\text{барьер}}}{kT}}, \quad (3)$$

Также дополнительно были рассчитаны константы равновесия. Они вычислялись как отношение констант скоростей процесса перескока:

$$K = \frac{k_{\text{approach}}}{k_{\text{removal}}} \quad (7)$$

Таблица 4. Предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса ( $A$ ), константа скорости ( $k$ ) и константы равновесия ( $K$ ) для процессов сорбции–десорбции марганца перехода атома переходного металла с поверхности через моновакансию биграфена в межслоевое пространство

T, K	В обратном направлении		В прямом направлении		K, $k_1/k_2$
	A, $\text{c}^{-1}$	k, $\text{c}^{-1}$	A, $\text{c}^{-1}$	k, $\text{c}^{-1}$	
298	$1.87 \cdot 10^{12}$	$4.64 \cdot 10^{-53}$	$5.10 \cdot 10^{11}$	$4.81 \cdot 10^{-41}$	$1.04 \cdot 10^{12}$
398	$2.08 \cdot 10^{12}$	$8.8210^{-37}$	$5.20 \cdot 10^{11}$	$5.78 \cdot 10^{-28}$	$6.56 \cdot 10^8$
498	$2.19 \cdot 10^{12}$	$4.8010^{-27}$	$5.19 \cdot 10^{11}$	$3.83 \cdot 10^{-20}$	$7.98 \cdot 10^6$
600	$2.23 \cdot 10^{12}$	$1.8310^{-20}$	$5.11 \cdot 10^{11}$	$7.40 \cdot 10^{-15}$	$4.04 \cdot 10^5$
700	$2.25 \cdot 10^{12}$	$7.0610^{-16}$	$5.01 \cdot 10^{11}$	$3.56 \cdot 10^{-11}$	$5.05 \cdot 10^4$
800	$2.24 \cdot 10^{12}$	$1.9310^{-12}$	$4.90 \cdot 10^{11}$	$2.05 \cdot 10^{-8}$	$1.06 \cdot 10^4$
900	$2.22 \cdot 10^{12}$	$9.0410^{-10}$	$4.80 \cdot 10^{11}$	$2.85 \cdot 10^{-6}$	$3.15 \cdot 10^3$
1000	$2.20 \cdot 10^{12}$	$1.2310^{-7}$	$4.70 \cdot 10^{11}$	$1.47 \cdot 10^{-4}$	$1.20 \cdot 10^3$
1100	$2.18 \cdot 10^{12}$	$6.8710^{-6}$	$4.61 \cdot 10^{11}$	0.0037	$5.39 \cdot 10^2$
1200	$2.16 \cdot 10^{12}$	0.00020	$4.53 \cdot 10^{11}$	0.0545	$2.79 \cdot 10^2$
1300	$2.14 \cdot 10^{12}$	0.0033	$4.46 \cdot 10^{11}$	0.5284	$1.59 \cdot 10^2$

Рассчитанные величины энергии активации с учетом нулевых колебаний составили 3.08 и 3.82 эВ для прямой и обратной реакции соответственно. Согласно рассчитанным данным, приведенным в таблице 3, при температуре 1000 К будет происходить один перескок металла с поверхности биграфена через моновакансию в межслоевое пространство за 20 минут. Таким образом, формированию комплексов с расположенным переходным металлом в межслоевом пространстве будет мешать высокие барьеры перехода, поскольку в самом благоприятном варианте их образование возможно только при жестких условиях отжига – температура более 1000 К и длительное время.

Согласно полученным результатам работы, все рассматриваемые нами структуры являются энергетически стабильными. Показано что при температуре более 1000 К возможен переход металла с поверхности биграфена через моновакансию в межслоевое пространство. При этом биграфен с внедренными атомами Cr, Mn и V являются магнитными в отличие от Ti и Fe.



## ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОДОК

Орлова А.А

научный руководитель Колтакова Н.А

*Сибирский Федеральный Университет*

В России нелегально производится ориентировочно 120 млн. дал водки. Это означает, что в обороте ежегодно находится порядка 600 цистерн неучтенного спирта. Ежегодно в России происходит 40-50 тысяч только смертельных случаев от отравления суррогатами, поддельными водками.

Повышенное содержание сивушных масел в поддельной водке ведет к разрушению внутренних органов человека и прежде всего печени. Особо опасные отравления возникают в том случае, когда суррогат изготавливается на основе метилового спирта, являющимся нервно-сосудистым ядом[1].

Для выявления фальсификатов используют газохроматографический анализ водок. Метод обладает высокой чувствительностью, экспрессностью, основан на хроматографическом разделении микропримесей в образце спирта или водки и последующем их детектировании пламенно-ионизационным детектором. Высокая чувствительность метода обусловлена тем, что применяемые детектирующие системы позволяют надежно определять концентрации  $10^{-8}$  –  $10^{-9}$  мг/мл[3].

### Цель работы.

Проведение анализа образцов водок на количественное содержание токсичных примесей (уксусный альдегид; метилацетат; этилацетат; метанол; 2-пропанол; этиловый спирт; 1-пропанол; изобутиловый спирт; 1-бутанол; изоамиловый спирт.).

В данной работе исследовали следующие образцы водок: «Русский Стандарт Голд» (ООО «Русский Стандарт Водка»), «Лондон Водка» (Великобритания), «Сябры. Чистая» (Фелиал «Завод виноградных вин «Юбилейный»», Россия), «Беленькая» (ОАО «Мариинский ЛВЗ», Россия), «Финляндия» («Алтия АО», Финляндия), «Архи» (акционерная компания «АПУ», Монголия). Для приготовления градуировочной смеси в мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 100 см<sup>3</sup> наливали 50 см<sup>3</sup> водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректифицированного спирта 40 % и пипетками вместимостью 0,5 см<sup>3</sup> вносили по 0,1 см<sup>3</sup> каждого вещества (уксусный альдегид, метанол, метилацетат, этилацетат, 1-пропанол, 2-пропанол, спирт изобутиловый, изоамиловый спирт, 1-бутанол).

Записывали хроматограммы анализа каждой градуировочной смеси. Регистрировали время удерживания и площадь пиков определяемых веществ. В инжектор микрошприцем вводим 2 мм<sup>3</sup> соответствующего образца водки и выполнили хроматографическое разделение смеси.

Полученные данные образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты исследования образцов водок

Образец водки	Врем, мин	Ком-т	Группа	Пло-дь	Высота	Кон-ция	Ед.кон-ия	Сходим-ость, %	Кол-во	Результат
«Архи»	4,49	Ацетальдегид	Альдегиды	0,42	0,21	1,75	мг/дм	3,238	2	1,75±0,26
	5,14	Метилацетат	Сл.эфирь	0,16	0,08	0,62	мг/дм	0,818	2	2,47±0,37;
	5,71	Этилацетат	Сл.эфирь	0,73	0,258	1,85	мг/дм	5,06	2	
	5,83	Метанол	Спирты	6,69	1,58	0,002	% об	4,65	2	0,0020±0,0003



## Продолжение таблицы 1

«Финляндия»	4,49	Ацетальдегид	Альдегиды	0,26	0,12	1,08	мг/дм	9,50	2	1,08±0,16
	5,13	Метилацетат	Сл.эфиры	0,25	0,09	1,02	мг/дм	8,34	2	2,88±0,43
	5,70	Этилацетат	Сл.эфиры	0,74	0,26	1,86	мг/дм	12,90	2	
	5,82	Метанол	Спирты	1,24	0,31	0,0004	% об	7,02	2	0,0004±0,0001
«Беленькая»	6,12	2-пропанол	Сив.масла	1,11	0,26	4,16	мг/дм	9,88	2	4,16±0,62
	4,49	Ацетальдегид	Альдегиды	0,36	0,24	1,31	мг/дм	8,93	2	1,31±0,20
5,85	Метанол	Спирты	2,80	12,44	0,004	% об	6,91	2	0,0040±0,0006	
	«Сябры. Чистая»	4,50	Ацетальдегид	Альдегиды	0,35	0,14	1,29	мг/дм	8,61	2
5,16		Метилацетат	Сл.эфиры	0,31	0,11	1,08	мг/дм	3,90	2	4,48±0,67
5,76		Этилацетат	Сл.эфиры	1,72	0,63	3,40	мг/дм	7,05	2	
5,87		Метанол	Спирты	2,71	0,63	0,001	% об	14,10	2	0,0010±0,0002
«Лондон Водка»	6,17	2-пропанол	Сив.масла	0,26	0,09	1,10	мг/дм	1,42	2	1,10±0,17
	4,50	Ацетальдегид	Альдегиды	0,68	0,33	2,85	мг/дм	9,50	2	2,85±0,43
	5,14	Метилацетат	Сл.эфиры	0,28	0,10	1,08	мг/дм	6,55	2	4,24±0,93
	5,73	Этилацетат	Сл.эфиры	2,28	5,16	3,16	мг/дм	0,61	2	
«Русский Стандарт Голд»	6,15	2-пропанол	Сив.масла	0,76	3,00	1,96	мг/дм	7,74	2	4,76±0,86
	13,25	Изоамилол	Сив.масла	2,19	2,80	2,80	мг/дм	6,67	2	
	4,50	Ацетальдегид	Альдегиды	0,25	0,14	1,03	мг/дм	6,27	2	1,03±0,15
5,15	Метилацетат	Сл.эфиры	0,20	0,09	0,78	мг/дм	6,16	2	1,51±0,23	
	5,72	Этилацетат	Сл.эфиры	0,32	0,12	0,73	мг/дм	6,21	2	

Полученная хроматограмма образца водки «Архи» представлена на рисунке 1.

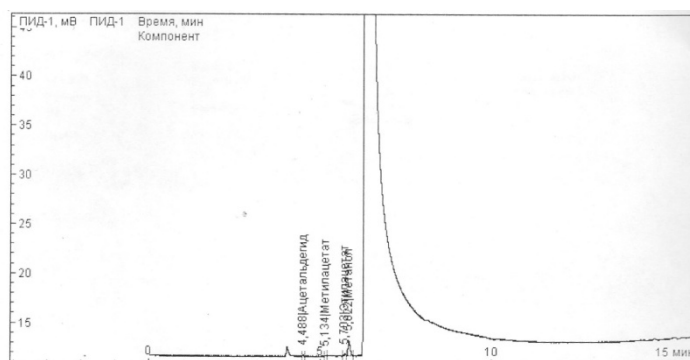


Рисунок 1. Хроматограмма анализа образца водки «Архи»

На основе полученных результатов сделаны следующие выводы: по содержанию альдегидов ( $2,85 \pm 0,43$ ), сложных эфиров ( $4,24 \pm 0,93$ ), спирта ( $0,0040 \pm 0,0006$ ), сивушных масел ( $4,76 \pm 0,86$ ) все образцы исследуемых водок соответствуют ГОСТ Р 52472-2005 «Водки и водки особые. Правила приемки и методы анализа».

### Литературные источники

- Новикова, М.Г. Отравления алкогольными напитками, суррогатами алкоголя и токсикантам./ Е.А. Кошкина, В.П. Нужный//Вопросы наркологии. 57-63 с.
- ГОСТ Р 52472-2005 Водки и водки особые. Правила приемки и методы анализа. Введен впервые; введен 29.12.2005. - М.: Госстандарт России, 2005. - 14 с.
- ГОСТ Р 51698-2000 Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей. Введен впервые; введен 25.12.2000. - М.: Госстандарт России, 2000. - 20 с.



## РАЗРАБОТКА СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫХ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ ДЛЯ УСТРАНЕНИЯ ДЕФИЦИТА МИКРОНУТРИЕНТОВ В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА

Осипова А.Ю.

научный руководитель д.т.н., доцент Тихонов С.Л.  
*Уральский государственный экономический университет*

Современный рынок заполнен различными видами товаров кондитерской промышленности, в частности карамели леденцовой. Различают карамель леденцовую, с начинкой, витаминизированную, мягкую (полутвердую), лечебную и др. Для придания карамели дополнительного вкуса и цвета в карамельную массу вводятся пищевые кислоты, эссенции и красители, фрукты, ягоды, орехи, порошок какао и т.п. В качестве начинки используются фруктовые, ягодные, шоколадные, молочные, ликёрные и другие смеси. Но ассортимент карамели с функциональными свойствами относительно невелик.

Цель заключается в разработке карамели леденцовой с лечебно-профилактическими свойствами, объединяющей пользу и вкус без использования синтетических красителей и ароматизаторов за счет добавления биологически активной добавки "Эрамин".

Сущность данной разработки заключается в том, что в состав леденцовой карамели, наряду с компонентами сахар, патока, лимонная кислота, вводится в качестве вещества, повышающего вкусовые качества, пищевую ценность продукта, устойчивость окраски и срок годности продукта при хранении натуральная на основе растительного сырья биологически активная добавка «Эрамин». Целесообразно дать характеристику БАД "Эрамин".

БАД «Эрамин» - темно-коричневый сухой экстракт люцерны посевной с добавлением микроэлементов (свидетельство о государственной регистрации N RU.77.99.11.003.Е.047016.09.11). «Эрамин» рекомендуется использовать в составе пищевых продуктов для обогащения незаменимыми микронутриентами, в частности, биофлавоноидами и микроэлементами.

при условии потребления 1 г БАД в сутки обеспечивается 50% суточной потребности в биофлавоноиде лютеолине и от 12,9 до 73,2% - в минеральных веществах

Преимуществом карамели леденцовой, обогащенной "Эрамином" является то, что технологические процессы производства «Эрамина» осуществляются при высоких температурах более 100<sup>0</sup> С, что позволяет вносить его даже при варки карамельной массы без потери действующих биологически активных веществ.

Биофлавоноиды, входящие в состав "Эрамина" увеличивают сроки хранения продукта, наряду с повышением пищевой ценности [2]. Минеральные вещества, входящие в биологически активную добавку "Эрамин" повышают пищевую ценность продукта, делая леденцовую карамель источником жизненно важных микронутриентов.

Предлагаемый состав может реализован следующим образом. Для изготовления карамели обогащенной "Эрамином" необходимо следующее соотношение компонентов, вес. %: сахар-песок (ГОСТ 21-94) - 65,0, патока крахмальная (ГОСТ Р 52060-2003) - 32,5, лимонная кислота (ГОСТ 18-103-84) - 1,3 и биологически активная добавка "Эрамин" - 1,2.

Леденцовую карамель получают следующим образом [3]:



Изменение и улучшение органолептических показателей достигается путем получения нового натурального приятного кисло-сладкого травянистого вкуса за счет количественного соотношения сахара, патоки, лимонной кислоты и биологически активной добавки «Эрамин».

Благодаря низкому проценту содержания редуцирующих веществ, будет обеспечена долгая сохранность продукта. [4]

Предлагаемый состав повышает пищевую ценность продукта, путем удовлетворения суточной потребности человека в биофлавоноидах до 50% и в указанных минеральных веществах от 10 до 70% при условии потребления 100 г продукта. [5]

Отсутствие синтетических пищевых добавок в леденцовой карамели в свою очередь делает её натуральным продуктом. Минеральные вещества, входящие в состав «Эрамина» повышают пищевую ценность продукта, делая леденцовую карамель источником жизненно важных микронутриентов. БАД обеспечивает 50% суточной потребности в биофлавоноиде лютеолине и от 12,9 до 73,2% - в минеральных веществах при условии потребления 100г продукта. Рекомендуемая суточная потребность 4 карамели в день.

Карамель как очень гигроскопичный продукт должна быть упакована с соблюдением особых условий.

Завертка карамели производится для предохранения ее от влияния окружающего воздуха, от механических повреждений, для обеспечения длительного хранения, а также для придания изделиям красивого внешнего вида. [5]

Для упаковки карамели "Эраминовой" была использована прозрачная пленка – целлофан, применение которой разрешено Главной Государственной санитарной инспекцией РФ. [6] Поверх пленки наклеивается этикетка на которой указывается: наименование предприятия-изготовителя (УрГЭУ), его место нахождения (Россия, г. Екатеринбург, ул. 8 марта 62/ Народной Воли 45), наименование продукта (Карамель фигурная на деревянной палочке "Эраминовая"), масса нетто, состава (сахар-песок, патока крахмальная, вода, лимонная кислота, БАД "Эрамин") и пищевая ценность.

Показана возможность использования БАД «Эрамин» для обогащения карамели «Эраминовой», дана товароведная оценка нового продукта, установлены регламентируемые показатели качества, сроки и режимы хранения: 8 мес при  $t 18^{0\pm 3^0}C$  и  $ОВВ \leq 75 \%$ , даны рекомендации по употреблению.

### Список литературы

1. Иванова, Н. В. Растительные экстракты для леденцовой карамели функционального назначения / Иванова Н. В. // Кондитерское производство. - 2004. - № 3. - С. 8-9 Сборник основных рецептур сахаристых кондитерских изделий : нормативный документ / Сост. Н. С. Павлова. - Санкт-Петербург : ГИОРД, 2000. - 230 с. - ISBN 5-901065-22-0
2. Карамель длительного хранения / Сидоренко М. Ю. [и др.] // Кондитерское производство. - 2003. - № 2. - С. 47-49
3. Роль ингредиентов в формировании функциональных и технологических свойств кондитерских изделий [Текст] / Т. В. Савенкова, И. М. Святославова // Кондитерское производство. - 2014. - № 2. - С. 6-11 : 1 фот, 7 табл. - Библиогр.: с. 11 (7 назв. ) . - ISSN 2073-3577
4. [http://www.znaytovar.ru/s/Tovarovedenie\\_i\\_ekspertiza\\_kar.html](http://www.znaytovar.ru/s/Tovarovedenie_i_ekspertiza_kar.html)
5. Контроль качества продукции физико-химическими методами : практ. руководство / Ольга Дмитриевна Скуратовская. - Москва : ДеЛи принт, 2001 - . Ч. 3 : Сахар и сахарные кондитерские изделия. - 121 с. : ил. - ISBN 5-94343-015-6
6. <http://vse-temu.org/new-biznes-ideya-proizvodstvo-karameli.html>





## **СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, МЕДИ (II) И ЦИНКА (II) ИЗ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ НА НЕКОТОРЫХ ИОНИТАХ**

**Островская Л.Б., Дуба Е.В., Поздняков И.А., Иванов А.И.,  
научный руководитель доц., канд. хим. наук Кононова О.Н.**

*Сибирский федеральный университет*

Благородные металлы (БМ) обладают уникальными физическими и химическими свойствами, играющими важную роль в разных отраслях промышленности [1]. Рост потребления БМ требует увеличения объемов их производства [2].

Минералы платины и палладия преимущественно вкраплены в основные рудообразующие сульфидные минералы меди, никеля, железа. Поэтому при получении металлов платиновой группы (МПГ), при обработке руд и переведении этих элементов в раствор, им сопутствуют некоторые благородные (серебро) и неблагородные металлы, такие как железо, медь, никель, цинк и др. Так как, основные первичные источники БМ истощаются, возрастает необходимость их извлечения из различных видов вторичного (отработанные катализаторы, электронный лом, отходы фото- и киноплёнки, бракованные изделия и т.п.) и техногенного (шлаки, кеки, пыли) сырья [1]. Медь и цинк входят в состав латунных контактов электронного лома и также сопутствуют МПГ во вторичном сырье [1].

Для выделения благородных металлов и удаления сопутствующих компонентов применяют различные методы, в частности, осаждение, экстракцию и сорбцию [2]. При этом сорбционные методы концентрирования и разделения отличаются высокой эффективностью и экологической безопасностью, а также возможностью работы с многокомпонентными природными и промышленными материалами: рудами, горными породами, продуктами аффинажного производства, в том числе бедными по содержанию МПГ [1,2]. Как правило, для их извлечения применяют азот- и серосодержащие аниониты, которые обладают высокой сорбционной способностью и селективностью к ионам БМ.

Данная работа посвящена изучению сорбции ионов платины (II, IV) и палладия (II) серебра (I), меди (II) и цинка (II) из индивидуальных хлоридных растворов на некоторых ионитах марки Purolite и марки СУВВЕР. Иониты СУВВЕР являются новыми отечественными сорбентами.

### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В качестве объектов исследования были выбраны зарубежные иониты марки Purolite, а также иониты СУВВЕР, синтезированные фирмой Syntez NVK (группа компаний «Сатурн», г. Санкт-Петербург). Их физико-химическая характеристика представлена в табл. 1. Перед использованием все иониты были подготовлены согласно общепринятым методикам и переведены в Cl<sup>-</sup> форму (аниониты) и в H<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> форму (хелатные иониты) соответственно.



Таблица 1. Физико-химические свойства исследуемых макропористых ионитов на основе СТ-ДВБ.

Марка ионита	Тип	Функциональные группы	ОЕ по СТ, ммоль/г	ОЕ по другим ионам, ммоль/г
Purolite S985	Комплексообразующий ионит	ПАГ	2,3	-
Purolite A500	Сильноосновный анионит	ЧАО	1,2	-
Purolite S920	Комплексообразующий ионит	ТКГ	-	12,5 г/дм <sup>3</sup> по Pt, 3,75 г/дм <sup>3</sup> по Pd
Purolite S950	Комплексообразующий ионит	АМФК	-	1,1 по Na <sup>+</sup>
CYBBER EV009	Слабоосновный анионит	ПАГ	7,0	-
CYBBER USX500B	Сильноосновный анионит	ЧАО	1,3	-

Примечание: СТ – стирол, ДВБ – дивинилбензол, ПАГ – полиаминные группы, ЧАО – четвертичные аммониевые основания, АМФК – аминотетрафосфоновая кислота, ТКГ – тиокарбамидные группы.

В работе использовали свежеприготовленные растворы платины с концентрацией 0,25 ммоль/л, палладия – 0,025 ммоль/л и серебра – 4,509 ммоль/л. Концентрации ионов меди (II) и цинка (II) составляли 3,125 ммоль/л и 2,0 соответственно.

Концентрацию ионов платины (II, IV), палладия (II), меди (II) и цинка (II) в контактирующих растворах определяли спектрофотометрическим методом с хлоридом олова (II), нитрозо-R-солью, ПАР (используя в случае Cu (II) боратный буфер с pH=9,8, а Zn (II) – ацетатный с pH=4,5) соответственно [3]. Концентрацию ионов серебра (I) определяли потенциометрическим титрованием с KI.

Сорбцию изучаемых ионов исследовали в статических условиях из растворов 1,0 моль/л HCl при соотношении твёрдой и жидкой фаз 1:100 и при температуре  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ . Время установления равновесия составляло 24 ч. По полученным результатам были рассчитаны следующие параметры сорбции: обменная ёмкость сорбентов (ОЕ), степень извлечения компонентов (R) и коэффициент распределения (D). Все полученные результаты были подвергнуты статистической обработке. Средняя ошибка эксперимента для трёх параллельных измерений не превышала 2 – 4 %.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ионное состояние платины (II, IV) зависит от кислотности среды, концентрации хлорид-ионов и температуры. В кислых растворах при  $C_{\text{Cl}^-} > 0,1$  М доминирует форма  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ . В водных растворах хлорида палладия (II) при  $\text{pH} < 1,0$  и концентрации металла  $10^{-6} - 10^{-2}$  М в зависимости от концентрации хлорид-иона сосуществуют комплексы  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_{4-n}\text{Cl}_n]^{2-n}$  и  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  [3]. Серебро (I) в растворах соляной кислоты существует в виде AgCl и при возрастании концентрации хлорид-ионов переходит в раствор в виде комплексных анионов. При HCl 0,1 – 0,5 М в растворе преимущественно



образуется комплексный анион  $[\text{AgCl}_2]^-$  [5]. Ионное состояние меди (II) и цинка (II) также зависит от кислотности среды [4]. Оба иона цветных металлов могут образовать комплексы  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  и  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$  (1,0 – 6,0 М HCl). Поэтому присутствие в исходных индивидуальных растворах платины (II, IV), палладия (II), серебра (I) и цветных металлов в виде анионных комплексов позволяет использовать для их сорбционного извлечения аниониты и комплексообразующие иониты.

Было проведено сорбционное концентрирование БМ (Pt (II, IV), Pd (II) и Ag (I)), Cu (II) и Zn (II) из индивидуальных свежеприготовленных хлоридных растворов при  $C_{\text{HCl}}=1,0$  моль/л на исследуемых ионитах. Результаты представлены в таблицах 2-3.

Таблица 2 – Результаты по сорбционному концентрированию Pt (II, IV), Pd (II) и Ag (I) из индивидуальных хлоридных растворов ( $C_0(\text{Pt})=0,25$  ммоль/л,  $C_0(\text{Pd})=0,025$  ммоль/л,  $C_0(\text{Ag})=0,25$  ммоль/л,  $C_{\text{HCl}}=1,0$  моль/л)

Марка ионита	Параметры сорбции	Pt (II, IV)	Pd (II)	Ag (I)
Purolite S985	lgD	$1 \pm 0,02$	$1,2 \pm 0,1$	-
	R, %	$97 \pm 4$	$60 \pm 2$	-
Purolite A500	lgD	$1 \pm 0,02$	$1,6 \pm 0,1$	-
	R, %	$97 \pm 4$	$79 \pm 3$	-
Purolite S920	lgD	$1 \pm 0,02$	$1,3 \pm 0,1$	$7,1 \pm 0,3$
	R, %	$97 \pm 4$	$67 \pm 2,7$	$92 \pm 3,7$
Purolite S950	lgD	$0,3 \pm 0,01$	$1,0 \pm 0,04$	$7,1 \pm 0,3$
	R, %	$96 \pm 4$	$51 \pm 2,0$	$92 \pm 3,7$
СYBBER EV009	lgD	$2,8 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,04$	$6,6 \pm 0,3$
	R, %	$98 \pm 2$	$52 \pm 2,1$	$80 \pm 3,2$
СYBBER USX500B	lgD	$6,0 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,1$	-
	R, %	100	$60 \pm 2$	-

Примечание: в случае Ag (I) сорбцию исследовали только на трёх из шести указанных ионитах.

Из представленной таблицы следует, что сорбционное концентрирование исследуемых ионов БМ при данных условиях проходит на высоком уровне: Pt (II, IV) 96 – 100%, Pd (II) 51 – 79% и Ag (I) 80 – 92%. Сорбция ионов платины (II, IV) наиболее полно протекает (97 – 100%) на следующих ионитах: СYBBER USX500B, EV009, Purolite S985, A500, S920. Извлечение ионов палладия (II) достигает достаточно высоких значений (60, 67 и 79%) в случае следующих сорбентов: Purolite A500, S985, S920, S950; СYBBER USX500B. В целом представленные иониты более полно извлекают Pt (II, IV) по сравнению с Pd (II). Степень извлечения серебра (I) на ионитах Purolite S920 и S950 одинакова (92%) и выше, чем на ионите СYBBER EV009.

Таблица 3 – Результаты по сорбционному концентрированию Cu (II) и Zn (II) из индивидуальных хлоридных растворов ( $C_0(\text{Cu})=3,125$  ммоль/л,  $C_0(\text{Zn})=2,0$  ммоль/л,  $C_{\text{HCl}}=1,0$  моль/л)

Марка ионита	Параметры сорбции	Cu (II)
Purolite S985	lgD	$2,8 \pm 0,1$
	R, %	$98 \pm 2$
Purolite A500	lgD	$2,6 \pm 0,1$
	R, %	$98 \pm 2$



Purolite S920	lgD	2,5 ± 0,1
	R, %	97 ± 3
Purolite S950	lgD	2,6 ± 0,1
	R, %	97 ± 3
СYBBER EV009	lgD	2,6 ± 0,1
	R, %	97 ± 3
СYBBER USX500B	lgD	4,0 ± 0,1
	R, %	100

Примечание: установлено, что Zn (II) не сорбируется в данных условиях на исследуемых ионитах.

По результатам таблицы можно заключить, что сорбционное извлечение Cu (II) протекает на уровне 97 – 100%. Высокие значения степени извлечения по меди (II) у следующих ионитов в данных условиях: СYBBER USX500B, Purolite S985 и А500 (98 – 100%).

Из полученных результатов следует, что на всех изученных ионитах марки Purolite и СYBBER сорбционное концентрирование БМ и меди (II) из их индивидуальных хлоридных растворов в данных условиях протекает на высоком уровне. Сравнивая параметры сорбции исследуемых ионов, можно заключить, что указанные иониты более полно извлекают Pt (II, IV) и Cu (II).

Авторы выражают глубокую благодарность фирме Syntez <sub>NVK</sub> группы компаний «Сатурн» (г. Санкт-Петербург) и лично А.В. Барбанову за любезно предоставленные для исследования образцы ионитов СYBBER.

#### Список литературы

1. Буслаева Т.В. Платиновые металлы и их роль в современном обществе. – М.: Наука, 1999. 325 с.
2. Золотов Ю.А. Аналитическая химия металлов платиновой группы. – М.: Едиториал УРСС, 2003. 592 с.
3. Гинзбург С.И. Аналитическая химия платиновых металлов. – М.: Наука, 1972. 617 с.
4. Реми Г. Курс неорганической химии. – М.: Мир, 1974. 837 с.
5. Пятницкий, И.В. Аналитическая химия серебра – М.: Наука, 1975. 286 с.



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДЕГИДРАТАЦИИ КОМПОЗИТОВ ИОННАЯ СОЛЬ – ПРИРОДНЫЙ ЦЕОЛИТ

Патеюк Т.П.

научный руководитель канд. хим. наук, доц. Дабижа О.Н.

*Забайкальский государственный университет*

Цеолиты – это микропористые каркасные алюмосиликаты, которые представляют собой важные в технологическом отношении минералы. Их характерные физико-химические свойства довольно хорошо изучены и обусловлены пористой структурой алюмокремнекислородных каркасов. Наличие системы каналов, достаточно широких для миграции внекаркасных ионов и молекул, а также очень большой поверхности микропор делает цеолиты эффективными ионообменниками. Однако к настоящему времени нет единой точки зрения на ионообменные и поляризационные процессы, отсутствуют также детальные данные о энергии активации [5].

Для определения кажущейся энергии активации твердофазных реакций применяют дифференциальную термогравиметрию (ДТГ). Преимущество методов неизотермической кинетики заключается в том, что по одному эксперименту можно определить все кинетические параметры: кажущуюся энергию активации  $E_{\text{акт}}$ , предэкспоненциальный множитель  $A$  и порядок реакции  $n$  [4].

Литературный анализ показал, что при механохимической активации (МХА) многокомпонентных смесей протекают химические реакции, приводящие к формированию на поверхности частиц новых соединений. Этот процесс сопровождается поглощением веществом части подводимой механической энергии, которая, накапливаясь в веществе, меняет его свойства и повышает активность веществ, ускоряя химические и массообменные процессы. Таким образом вышесказанное определяет актуальность оценки изменений, происходящих с клиноптилолитом при его совместной МХА с солями, катионы которых отличаются радиусом и гидратационным поведением.

Ранее нами были синтезированы композиты на основе ионных солей: гидрофосфата натрия и гидрофосфата аммония, модифицированные механохимическим методом в виброистирателе в течение 10 минут цеолитсодержащими породами Холинского и Шивыртуйского месторождений в соотношении 1:1 [3]. По данным химического анализа, выполненного методом ИСП-АЭС, исследуемые образцы имеют близкий состав, но отличаются содержанием воды и внекаркасных обменных катионов. Известно, что природа катиона оказывает влияние на термостойкость, на количество и прочность связи воды в структуре цеолита [5].

Цель данной работы заключалась в определении кинетических параметров процесса дегидратации композитов ионная соль – природный цеолит.

В соответствии с поставленной целью необходимо выполнить следующие задачи:

- 1) определить минимумы ДТГ-кривых и их асимметрию;
- 2) вычислить порядок реакции;
- 3) рассчитать степень превращения по данным ТГ-кривых исследуемых образцов;
- 4) вычислить кажущуюся энергию активации и предэкспоненциальный множитель.



Образцы исследовали методами ТГи ДТГ (синхронный термоанализатор STA 449F1, NETZSCH, Германия), их нагревали в платиновых тиглях в динамической атмосфере аргона со скоростью 10°С/мин в интервале температур от 25 до 998°С.

Порядок топохимического процесса определяли способом Киссинджера, основанным на нахождении  $t_{max}$  изучаемого эффекта и асимметрии кривой ДТГ [4]. Асимметрию кривой ДТГ вычисляли как отношение отрезков  $a$  и  $b$ , образованных проекциями восходящей и нисходящей ветвей кривой ДТГ на нулевую линию

$$S = \frac{\left(\frac{d^2W}{dT^2}\right)_{н.в.}}{\left(\frac{d^2W}{dT^2}\right)_{в.в.}} = \frac{b}{a}$$

и связанную с порядком реакции ( $n$ ) полуэмпирической зависимостью:

$$S = 0,63 \cdot n^2,$$

По методу Бройдо для расчета энергии активации по ТГ-кривой использовали уравнение:

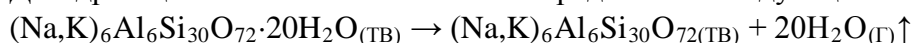
$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = A - (E_a/RT),$$

где  $\alpha = \Delta m_T / \Delta m_{998}$  - степень термического превращения образца;  $T$  - температура, К;  $R = 8,314$  Дж/моль·К;  $E_a$  - кажущаяся энергия активации, Дж/моль.

Изменение величин энергии активации оценивали по формуле:

$$\delta(E_a) = \frac{E_a(\text{Ц} - \text{соль} - \text{МА}) - E_a(\text{Ц} - \text{МА})}{E_a(\text{Ц} - \text{МА})} \times 100 \%$$

Дегидратацию клиноптилолита можно представить следующим образом:



Установлено, что механоактивированные природные цеолиты Холинского и Шивыртуйского месторождений (ХЦ-МА и ШЦ-МА, соответственно) и механокомпозиаты ионная соль – природный цеолит имеют характерные плавные термогравиметрические кривые. На ДТГ-кривых регистрируется эндотермический эффект в интервале температур 50-350°С с максимумами при 125-168°С, соответствующими дегидратации клиноптилолита. Общая потеря массы образцов в процессе дегидратации по данным термической гравиметрии составляет от 10 до 29 %.

Полученные результаты расчета по ДТГ-кривым свидетельствуют о протекании дегидратации механоактивированных механокомпозиатов с ионными солями по кинетическому закону первого порядка (см. таблицу 1).

Таблица 1. Данные для расчёта порядка дегидратации по кривым ДТГ

Образец	$t_{min}, ^\circ\text{C}$	S	n
ХЦ-МА	122	0,71	1,06
ХЦ- $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	125	0,78	1,1
ХЦ- $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	165	1,15	1,3
ШЦ-МА	134	0,73	1,1
ШЦ- $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	82	0,29	0,7
ШЦ- $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	167	0,87	1,2

Выявлено, что кажущиеся энергии активации исходных механоактивированных цеолитсодержащих пород Холинского и Шивыртуйского месторождений различаются незначительно (см. таблицу 2). Это связано с разным содержанием воды в этих минералах, т.к. в области низких температур, цеолиты теряют до 7% кристаллизационной воды, что приводит к увеличению числа вакансий и к их неоднородному распределению. Отсутствие одной из молекул в канале приводит к



изменению межмолекулярных взаимодействий в кластере цеолит – вода. Для оценки воздействия ионных солей на эти межмолекулярные взаимодействия проводили сравнительный анализ образцов механокомпозитов и природных цеолитов, подвергнутых механической активации в виброистирателе в аналогичных условиях, но без соли [1].

Полученные результаты обработки прямых  $\ln[-\ln(1 - \alpha)] = f\left(\frac{1}{T}\right)$  методом наименьших квадратов, представленные в таблице 2, показывают, что наименьшим значением энергии активации обладают механокомпозиты гидрофосфат аммония – природный цеолит. Это обусловлено большей подвижностью иона аммония и размерным фактором – соотношением размеров подвижного иона и размером каналов в минерале.

Таблица 2. Энергия активации ( $E_a$ ) и предэкспоненциальный множитель ( $A$ ) по ТГ-кривым

Образец	$E_a$ , кДж/моль	$\delta(E_a)$ , %	$A$ , мин <sup>-1</sup>	$t$ , °С	$\Delta m$ , %
ХЦ-МА	30,2	–	8,1	50	0,43
				75	1,09
				100	2,01
				125	3,09
ХЦ- $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	43,3	+ 43	11,6	80	0,32
				100	0,77
				120	1,33
ХЦ-- $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	29,3	- 3	6,5	60	0,45
				80	0,83
				100	1,4
				120	2,19
ШЦ-МА	33,6	–	8,9	50	0,28
				75	0,85
				100	1,66
				125	2,65
ШЦ- $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	34,8	+ 4	9,2	50	0,23
				75	0,9
				100	1,69
				125	2,4
ШЦ-- $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	28,8	-14	6,3	50	0,35
				75	0,74
				100	1,42
				125	2,53

Известно, что для ионов с малыми радиусами траектория движения катиона пролегает ближе к стенке тоннеля, а для больших ионов траектория проходит ближе к центру тоннеля. В итоге минимальной энергией при движении обладают катионы промежуточного размера, для которых энергия поляризации и энергия отталкивания скомпенсированы[1].

Изменение предэкспоненциального множителя указывает на возрастание числа реакционных центров для механокомпозитов гидрофосфат натрия – природный цеолит, и на их убывание для механокомпозитов гидрофосфат аммония – природный цеолит.



На основании математической обработки кривых ТГ-ДТГ образцов, выполненных в условиях линейно повышающейся температуры, можно сделать следующие выводы:

1. Порядок реакции дегидратации в температурном интервале от 50 до 125°C равен единице.

2. Наименьшей энергией активации обладают образцы механокомпозитов гидрофосфатаммония – природный цеолит. По сравнению с данными для механоактивированных образцов природных цеолитов Холинского и Шивыртуйского месторождений энергия активации для их механокомпозитов с гидрофосфатом аммония уменьшается на 3и 14%соответственно.

3. Сравнение значений предэкспоненциального множителя позволяет заключить о увеличении количества реакционных центров у образцов гидрофосфат аммония – природный цеолит и считать их перспективными для дальнейшего изучения электропроводности.

Выражаем благодарность сотруднику ИПРЭК СО РАН Филенко Р.А. за регистрацию термограмм исследуемых образцов.

### Список литературы

1. Альмухометов Р. Ф. Структурные и кристаллохимические аспекты быстрого ионного переноса в твердых электролитах: автореф. дис. доктора физико-математических наук: 01.04.07 / Р. Ф. Альмухометова. – Уфа, 2006. – 45 с.

2. Дабижа О.Н. Влияние механоактивации на кислотно-основные свойства цеолитсодержащих пород Забайкальского края / О.Н. Дабижа, А.Н. Хатькова, Т.В. Дербенева // Ученые записки ЗабГГПУ. – 2012. - № 1. – С. 175–182.

3. Лапердина Т.П. Синтез и исследование композитов на основе природных цеолитов, модифицированных гидрофосфатом натрия / Т.П. Лапердина // Студент и научно-технический прогресс: материалы 51-й Международной научной студенческой конференции. - Новосибирск: НГУ, 2013. – С. 87.

4. Определение кинетических параметров термодеструкции полимерных материалов по данным динамической термогравиметрии: метод. указания /сост. И.П. Петрюк, А.Н. Гайдадин, С.А. Ефремова; ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – 12 с.

5. Юрков В. В. Влияние модифицирования на электропроводность и ионообменные свойства клиноптилолита: автореф. дис канд. физико-математических наук: 01.04.07 / В.В. Юрков. – Благовещенск, 2007. – 21 с.





## СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) НА КРЕМНЕЗЕМЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ 1-НИТРОЗО-2-НАФТОЛ- 3,6-ДИСУЛЬФОКИСЛОТОЙ

Пашенных М.Н.

научный руководитель канд. хим. наук, доц. Дидух С.Л.

*Сибирский федеральный университет*

Железо – необходимый элемент в жизнедеятельности человека. Недостаток железа приводит к заболеваниям кроветворной системы и нарушению развития детей. Однако, его избыток для организма приводит к токсическому действию. Железо является также сильным окислителем и вызывает нежелательные явления. Поэтому аналитический контроль содержания железа в объектах окружающей среды, в частности, в природных и сточных водах, нужно проводить с достаточно высокой точностью. Для этих целей широко применяются спектрофотометрические методы анализа при использовании органических реагентов, образующих окрашенные комплексы с железом [1]. Для повышения чувствительности спектрофотометрический метод комбинируют с предварительным сорбционным концентрированием [2]. Среди широкого разнообразия сорбентов наиболее распространены сорбенты на основе кремнезема. Они обладают рядом очень важных качеств, таких как ненабухаемость, химическая стойкость, отсутствие окраски [3]. Применение модифицированных сорбентов позволяет объединять операции концентрирования и последующего определения веществ непосредственно в фазе сорбента. В качестве модификатора наибольший интерес составляют водорастворимые органические реагенты, к которым в частности относятся сульфопроизводные. [4].

Предложен сорбент на основе кремнезема последовательно модифицированный полигексаметиленгуанидином (ПГМГ) и 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой (нитрозо-Р-соль, НРС) для концентрирования Fe(III) из водных растворов.

Сорбент SiO<sub>2</sub>-ПГМГ количественно извлекает (степень извлечения > 98%) нитрозо-Р-соль в диапазоне pH 3 – 8. Время сорбционного равновесия не превышает 5 минут. В процессе сорбции нитрозо-Р-соли поверхность сорбента окрашивается в желто-зеленый цвет. Спектры диффузного отражения (СДО) представляют собой широкую бесструктурную полосу с максимумом полосы поглощения при 420 нм. Диапазон pH максимальной интенсивности окраски сорбента совпадает с pH максимального извлечения реагента. Закрепление НРС на поверхности SiO<sub>2</sub>-ПГМГ происходит за счет электростатических взаимодействия между отрицательно заряженными сульфогруппами НРС и положительно заряженными группами ПГМГ. Закрепленная таким образом нитрозо-Р-соль устойчива к воздействию слабо солевых (до 10г/л NaCl или NaSO<sub>4</sub>) и слабо кислых сред ( до 0,02М HCl или HNO<sub>3</sub>).

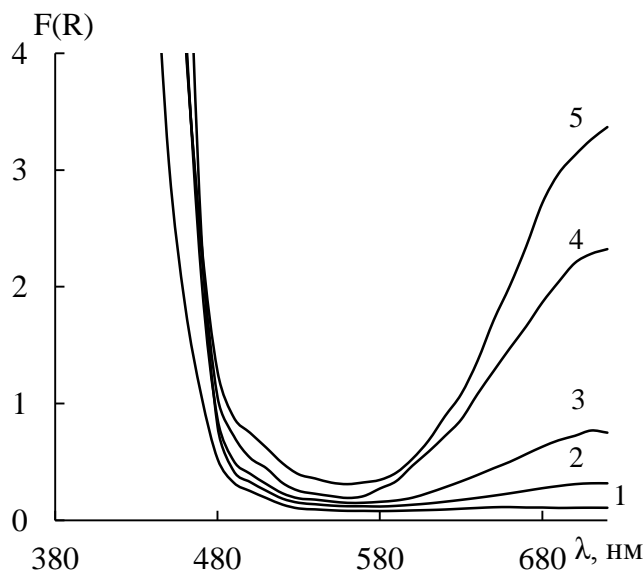
Сорбенты с поверхностными группами нитрозо-Р-соли количественно ( $R \geq 95\%$ ) извлекают Fe(III) при pH3. Время установления сорбционного равновесия в процессе сорбции металлов зависит от поверхностной концентрации реагента. Количественное извлечение металла достигается через 60 мин с концентрацией поверхностных групп 0,8 мкмоль/0,1г сорбента. Максимальная интенсивность окраски достигается через 120 мин. При уменьшении поверхностных групп нитрозо-Р-соли развитие окраски не достигает максимума, вероятно, частично образуются координационно-ненасыщенные комплексы, не имеющие окраски.

В процессе сорбции Fe(III) сорбент SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НРС изменяется от желтого до зеленого цвета, что свидетельствует об образовании комплексных соединений Fe(III) с



нитрозо-Р-солю. Максимальная интенсивность окраски поверхностных комплексов Fe(III) совпадает со значением pH количественного извлечения Fe(III) из водных растворов. Спектр диффузного отражения поверхностного комплекса Fe(III) с нитрозо-Р-солью представляет собой широкую бесструктурную полосу, имеющую два максимума - при 420 нм, соответствующий нитрозо-Р-соли на поверхности сорбента и 720 нм, соответствующий комплексу Fe(III)-НРС.

При увеличении концентрации Fe(III) на поверхности сорбента SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НРС пропорционально увеличивается интенсивность окраски поверхностного комплекса (рисунок 1) с сохранением положения и формы максимума спектра диффузного отражения.



$C_{Fe(III)} = 0$  (1); 0,25 (2); 0,5 (3); 2 (4); 3 (5) мкг/0,1г;  $C_{НРС} = 0,8$  мкмоль/0,1г;  
 $t_{сорбции} = 60$  мин,  $m_{сорб} = 0,1$  г,  $V = 10$  мл

Рисунок 1. Спектры диффузного отражения поверхностного комплекса Fe(III) на SiO<sub>2</sub>-ПГМГ – НРС

Полученный эффект может быть положен в основу разработки методик сорбционно-фотометрического определения железа(III) в фазе сорбента с использованием спектроскопии диффузного отражения.

#### Список литературы

1. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971, с.162.
2. Золотов, Ю.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа / Ю.А. Золотов, Г.И. Цизин, Е.И. Моросанова, С.Г.Дмитриенко // Успехи химии. – 2005. – Т.74, №1. – С. 41-62.
3. Лисичкин, Г.В. Химическое модифицирование поверхности минеральных веществ / Г.В. Лисичкин // Соросовский образовательный журнал. – 1996. - №4. – С. 52-59.
4. Иванов, В.М. Цветометрические характеристики комплексов железа(II, III) с 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой / В.М. Иванов, Чинь Тхи Тует Май, В.Н. Фигуровская, А.М. Мамедова, Н.И. Ершова // ЖАХ. – 2006. – Т.61, №9. – С.932-937.

## РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ СОЗДАНИЯ ПРЕПАРАТОВ ЛЕЧЕБНО-ПРОФИЛАКТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ЯГОД СИБИРСКОГО РЕГИОНА

Полина С.А.

научный руководитель д-р хим. наук Ефремов А.А.

*Сибирский федеральный университет*

Наиболее эффективным и экономически целесообразным путем улучшения обеспеченности населения витаминами и минеральными веществами является дополнительное обогащение ими продуктов питания массового потребления до уровня, соответствующего физиологическим потребностям человека. В качестве таких наполнителей отечественная, да и зарубежная промышленность традиционно использует концентрированные экстракты и вытяжки из плодово-ягодного и растительного сырья. Причем немаловажную роль в данном случае играет возможность использования сырья, произрастающего и культивируемого в непосредственной близости от мест его переработки. Это позволяет заметно сократить затраты на транспортировку и хранение сырья, расширить номенклатуру выпускаемых продуктов питания за счет использования нетрадиционных и скоропортящихся видов плодов и ягод. Кроме того, использование экстрактов в качестве витаминно-минеральных добавок позволяет регулировать химический состав продуктов и приводить его в соответствие с современными требованиями науки о питании, и тем самым создавать конкуренцию продуктам питания, в состав которых входят химически синтезированные пищевые красители и ароматизаторы [1].

Создание информационной базы включающей в себя сведения о составе биологически активных веществ, в частности антоцианов ягод Сибирского региона, является актуальной задачей. В связи с этим, представляет интерес исследовать антоциановый состав костяники каменистой, брусники обыкновенной, черёмухи обыкновенной, ирги овалнолистной, черники обыкновенной, голубики обыкновенной, калины обыкновенной Красноярского края.

Спиртовые экстракты (экстракция 40 % спиртом на водяной бане в течении 15 минут, гидромодуль 1:30) ягод по отдельности хроматографировали на жидкостном хроматографе Agilent 1200 при следующих условиях: колонка Luna 5u C18(2) 100A (250x4,6mm 5 мкм); температура термостата - 25°C; длина волны детектирования - 543 нм; подвижная фаза: ацетонитрил; 0,01 % раствор фосфорной кислоты в воде; режим элюирования ступенчатый градиент. Идентификацию проводили по времени удерживания и спектрам поглощения индивидуальных антоцианов [2, 3, 4, 5].

В экстракте костяники каменистой обнаружены и идентифицированы 2 компонента, брусники обыкновенной 4 компонента, черёмухи обыкновенной 5 и в экстракте ирги овалнолистной 6 компонентов представляющие собой антоцианы (рис 1.). В экстрактах черники обыкновенной и голубики обыкновенной обнаружены и идентифицированы 14 компонентов, а в экстракте калины обыкновенной 3 компонента представляющие собой антоцианы (рис 2.). Проведено как качественное, так и количественное сравнение антоцианового состава ягод. Данные о количественном содержании антоцианов, в пересчёте на цианидин-3-глюкозид (SIGMA-ALDRICH, куроманин хлорид 52976-1MG-F), представлены в таблице 1.



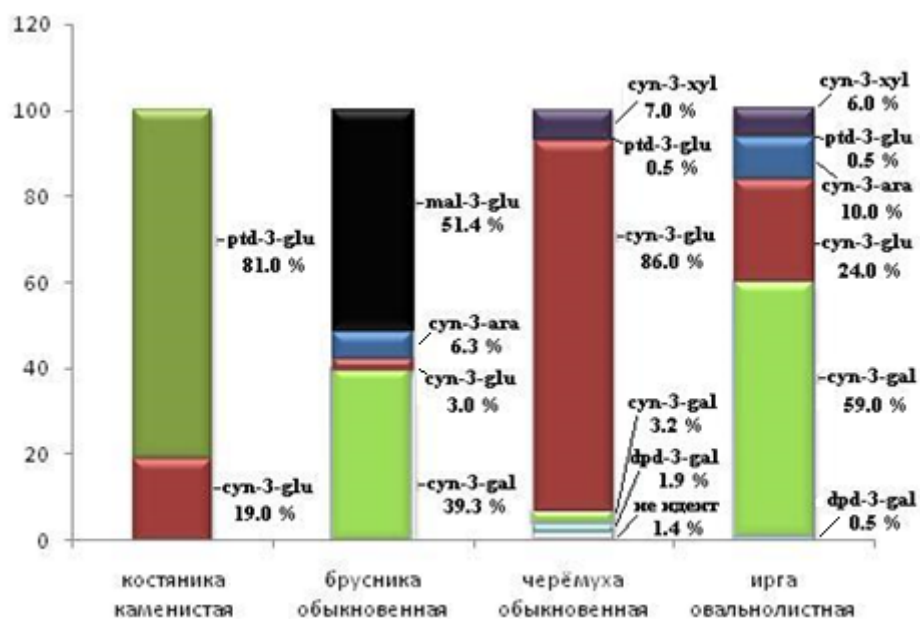


Рис. 1. Процентное соотношение антоцианов в костянике каменистой, бруснике обыкновенной, черёмухе обыкновенной и ирге овальнolistной

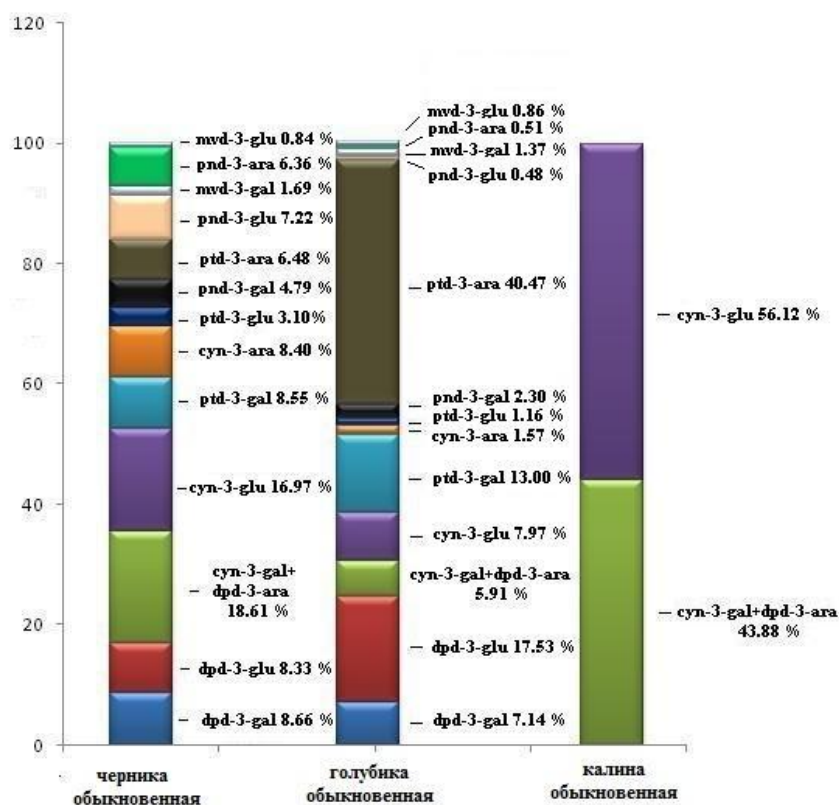


Рис. 2. Процентное соотношение антоцианов в чернике обыкновенной, голубике обыкновенной, калины обыкновенной

Согласно рекомендациям Государственного санитарно-эпидемиологического нормирования РФ суточная доза антоцианов составляет 50-150 мг. Больше всего



антоцианов содержится в чернике обыкновенной Сибирского региона -  $466,11 \pm 7,01$  мг/100 г. Меньше всего в калине обыкновенной  $2,70 \pm 1,74$  мг/100 г.

Исходя из всего вышесказанного, можно сделать выводы, что проанализированные ягоды можно использовать в качестве источника антоцианов, для разработки препаратов лечебно-профилактического действия. Данные ягоды можно использовать, как вместе, так и по отдельности, стремясь достигнуть оптимальной рецептуры. Также, можно рекомендовать использовать экстракты данных ягод в качестве источников веществ "свидетелей" - цианидин-3-глюкозида, петунидин-3-глюкозида, цианидин-3-галактозида, мальвидин-3-глюкозида, цианидин-3-ксилозида для идентификации антоцианов в сложных смесях.

Таблица 2. Суммарное содержание антоцианов в пересчёте на цианидин-3-глюкозид

Название ягоды	Содержание, мг/100 г мороженых плодов
черника обыкновенная	$466,11 \pm 7,01$
черёмуха обыкновенная	$185,40 \pm 2,04$
голубика обыкновенная	$116,68 \pm 2,10$
ирга овалнолистная	$92,72 \pm 5,81$
брусника обыкновенная	$71,01 \pm 4,40$
костяника каменистая	$32,06 \pm 3,07$
калина обыкновенная	$2,70 \pm 1,74$

### Список литературы

1. Сорокопуд А.Ф., Иванов П.П. Исследование физико-химических свойств водных и водно-спиртовых экстрактов ирги и шиповника // Химия растительного сырья. 2002. №2. С. 111–116.

2. Wu X., Prior R. L. Identification and Characterization of Anthocyanins by High-Performance Liquid Chromatography–Electrospray Ionization–Tandem Mass Spectrometry in Common Foods in the United States: Vegetables, Nuts, and Grains. *J. Agric. Food Chem.* 2005, 53, 3101–3113.

3. Bornsek S. M. Bioefficacy of anthocyanins from bilberries (*Vaccinium myrtillus* L.): Doctoral Dissertation. Ljubljana, 2012. p. 131.

4. Дайнека В.И., Григорьев А.М. Определение антоцианов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Некоторые закономерности удерживания // Журнал аналитической химии. 2004. Т. 59. №3. С. 305–309

5. Cassinese C., Combarieu E., Falzoni M., Fuzzati N., Pace R., Sardone N. New Liquid Chromatography Method with Ultraviolet Detection for Analysis of Anthocyanins and anthocyanindins in *Vaccinium myrtillus* Fruit Dry Extracts and Commercial Preparations // *J. AOAC Int.* 2007. 90. P. 911–919.



## ЗАГРЯЗНЕНИЕ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА В Г. КРАСНОЯРСКЕ

Попов Дмитрий Сергеевич

научный руководитель: к.б.н., доцент Попельницкая Ирина Мирельевна

*Сибирский Федеральный Университет*

*Институт Экономики Управления и Природопользования*

Одним из базовых показателей экологической безопасности являются выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух. Атмосферный воздух является самой жизнеобеспечивающей природной средой, наиболее подвижной, химически агрессивной и всепроникающей, оказывающей влияние на всё составляющие биосферы. Загрязнение атмосферного воздуха является одной из важнейших экологических проблем современности, особенно остро проявляющейся в больших промышленных городах, и наш город Красноярск не является исключением. Уровень загрязнения воздуха в Красноярске на протяжении ряда лет характеризуется как «очень высокий»[1,2]. В г. Красноярске доля выбросов загрязняющих веществ от стационарных источников практически равна практически равна выбросам загрязняющих веществ передвижными источниками [3].

Особенностью нормирования качества атмосферного воздуха является зависимость воздействия загрязняющих веществ, присутствующих в воздухе, на здоровье населения не только от значения их концентраций, но и от продолжительности временного интервала, в течение которого человек дышит данным воздухом. Поэтому в Российской Федерации, как и во всем мире, для загрязняющих веществ, как правило, установлены 2 норматива:

- норматив, рассчитанный на короткий период воздействия загрязняющих веществ. Данный норматив называется «предельно допустимые максимально-разовые концентрации».
- норматив, рассчитанный на более продолжительный период воздействия. В Российской Федерации данный норматив устанавливается для 24х часов и называется «предельно допустимые среднесуточные концентрации».

Для анализа загрязнения существует три категории постов наблюдений: стационарный, маршрутный и передвижной (подфакельный)

Стационарный пост - предназначен для обеспечения непрерывной регистрации содержания загрязняющих веществ или регулярного отбора проб воздуха для последующего анализа. Из числа стационарных постов выделяют опорные стационарные посты, которые предназначены для выявления долговременных изменений содержания основных и наиболее распространенных загрязняющих веществ. Стационарный пост наблюдений — это специально оборудованный павильон, в котором размещена аппаратура, необходимая для регистрации концентраций загрязняющих веществ и метеопараметров по установленной программе. Маршрутный пост - предназначен для регулярного отбора проб воздуха в фиксированной точке местности при наблюдениях, которые проводятся с помощью передвижного оборудования. Передвижной пост - предназначен для отбора проб под дымовым (газовым) факелом с целью выявления зоны влияния данного источника.

Для оценки загрязненности атмосферного воздуха в Красноярском крае используются следующие показатели: стандартный индекс СИ, наибольшая повторяемость ПДК (НП) и комплексный индекс загрязнения.



В Красноярске наблюдения за загрязнением атмосферного воздуха проводятся на стационарных постах : «Красноярск-Северный», «Красноярск-Березовка», «Красноярск-Солнечный», «Красноярск-Черемушки», «Красноярск-Кубеково» и «Ачинск-Юго-Восточный», посредством непрерывной регистрации массовых концентраций оксида углерода, диоксида серы, оксида и диоксида азота, взвешенных веществ с использованием автоматических газоанализаторов.

Для оценки загрязнения атмосферного воздуха были использованы данные наблюдений, опубликованные на сайте Министерства природных ресурсов и экологии Красноярского края. Краевое государственное бюджетное учреждение. «Центр реализации мероприятий по природопользованию и охране окружающей среды Красноярского края» в период с октября 2014г. по март 2015г.

Таблица 1. Количество наблюдений за исследуемый период

<b>Всего измерений</b>					
Максимальные среднесуточные концентрации по всем вещ-вам.					
Ачинск-Юго-Восточный	Красноярск – Берёзовка	Красноярск – Кубеково	Красноярск – Северный	Красноярск - Солнечный	Красноярск - Черёмушки
67	67	67	67	67	67
Максимальные разовые концентрации по всем вещ-вам.					
85	85	85	85	85	85

За анализируемый период на всех стационарных постах отмечались превышения ПДК практически по всем измеряемым веществам за исключением диоксида серы (табл.2).

Таблица 2. Превышение ПДК, зарегистрированные на стационарных постах (октябрь 2014 г. – март 2015 г.).

Пункт наблюдения	Количество превышений				
	Взвешенные вещества	Диоксид серы	Диоксид азота	Оксид азота	Оксид углерода
Ачинск-Юго-Восточный	18	0	31	2	0
Красноярск-Березовка	14	0	27	3	0
Красноярск-Кубеково	18	0	13	5	0
Красноярск-Северный	14	0	30	17	5
Красноярск-Солнечный	6	0	6	14	1
Красноярск-Черемушки	26	0	36	16	3



Максимальное количество превышений ПДК отмечено на постах «Красноярск-Северный» и «Красноярск-Черемушки».

Наибольшие концентрации оксида углерода, за исследуемый период отмечались на постах «Красноярск-Северный» и «Красноярск-Черемушки», диоксида азота на постах «Красноярск-Кубеково» и «Красноярск-Березовка» (рис.2).

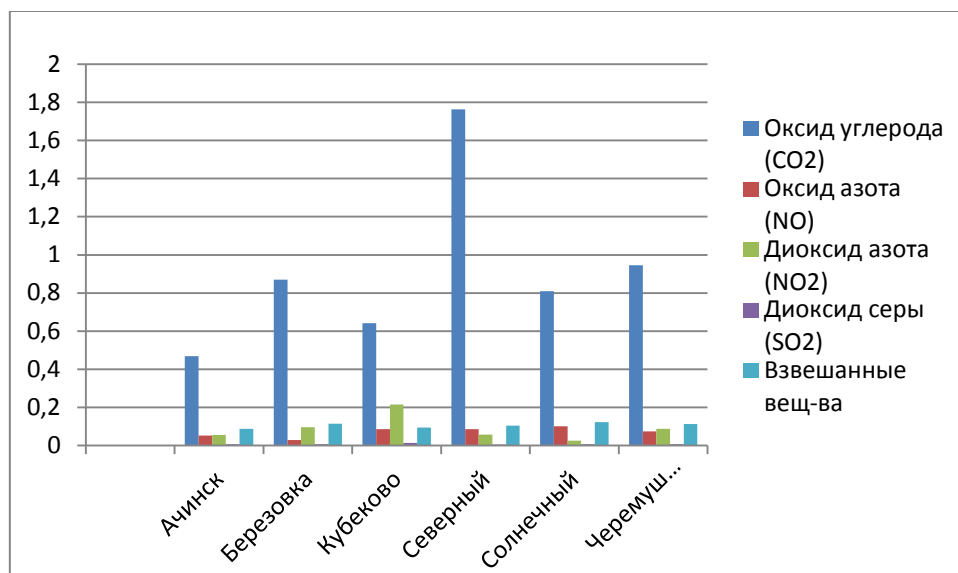


Рис.1. Средние показатели загрязнения на постах наблюдения.

Для выявления распределения загрязнений был проведен однофакторный дисперсионный анализ, в качестве фактора рассматривалось положение поста наблюдений. По результатам однофакторного дисперсионного анализа не выявлено достоверных различий между показаниями по концентрациям оксида азота и взвешенными веществами. По концентрациям: диоксида серы влияние фактора 0,76; диоксида азота – 0,88; оксида углерода – 0,73. Что свидетельствует о различии в загрязнении атмосферного воздуха в различных районах города, поэтому для эффективного управления качеством атмосферного воздуха в городе в первую очередь необходимо учитывать не только эмиссию загрязняющих веществ, но и контролируемый район.

Для более объективной оценки качества атмосферного воздуха в Красноярске необходимо увеличение стационарных постов наблюдений, их правильное размещение, постоянное использование передвижной лаборатории, совершенствование системы контроля.

### Список литературы

1. Государственный доклад «О состоянии и охране окружающей среды в Красноярском крае за 2012 год».- Красноярск, 2013. – 314с.
2. Государственный доклад «О состоянии и охране окружающей среды в Красноярском крае за 2013 год».- Красноярск, 2014. – 347с.
3. Экономика Красноярского края: потенциал развития и повышения конкурентоспособности /научн. Рук. Е.Б. Бухарова.-Красноярск: Сиб.федер. ун-т, 2014.- 222с.





## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСЕРВАНТОВ В ВИНАХ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Попова А.А.

научный руководитель д-р хим. наук Бурмакина Г.В.,

научный руководитель канд. хим. наук Сурсякова В.В.

*Сибирский федеральный университет*

Вино имеет исключительно сложный химический состав, насчитывающий более 600 органических и неорганических соединений природного происхождения. Иногда в вина добавляют консерванты. В качестве химических консервантов используют малотоксичные вещества, введение которых в строго регламентированных количествах не оказывает на организм человека вредного влияния. Одним из таких консервантов является, сорбиновая кислота. От ее содержания зависит характер брожения и формирование качества вина, а также его гармоничность и развитие букета. Избыточное количество консервантов может привести к токсичности, аллергическим реакциям, а также к дисбалансу активных химических веществ в организме. Введение избытка консервантов ухудшает качество продуктов вследствие изменения рН, консистенции, вкуса, запаха, цвета и других показателей; отрицательно влияет и на организм человека, поражает почки, легкие, печень, а также нервную систему. Недостаточные концентрации консервантов не обеспечивают сохранения высокого качества сырья и продукции. В связи с вышесказанным необходимо анализировать вина на содержание консервантов. В СанПине 2.3.2.1293-03 регламентируется количество сорбиновой кислоты и сорбатов (Е-200, Е-201, Е-202, Е-203) в винах, которое не должно превышать 300 мг/кг [1].

Для определения консервантов в винах применяют метод капиллярного электрофореза (КЭ) [2]. КЭ на сегодняшний день является одним из наиболее перспективных и высокоэффективных методов разделения и анализа сложных смесей и характеризуется простотой аппаратуры, техники измерений, высокой чувствительностью и экспрессностью. Метод основан на разделении компонентов сложной смеси в кварцевом капилляре под действием электрического поля. Качественной характеристикой вещества является параметр удержания (время миграции), количественной характеристикой - высота или площадь пика, пропорциональная концентрации вещества.

Существует ГОСТ Р 53193-2008, который устанавливает метод капиллярного электрофореза в варианте мицеллярной электрокинетической хроматографии для определения массовой концентрации интересующих нас консервантов (сорбиновой кислоты и ее соли) в слабоалкогольных и безалкогольных напитках, винах и виноматериалах, соках и сокосодержащих напитках [3]. Методика с использованием метода КЭ в варианте капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) отсутствует.

Целью работы является изучение возможности определения консервантов в винах методом капиллярного электрофореза в варианте КЗЭ на примере образца вина столового полусладкого белого «Мускат бархатный».

Измерения проводили на приборе КРЦКП СО РАН - системе капиллярного электрофореза с диодноматричным детектором Agilent <sup>3D</sup>CE G1600A (Agilent Technologies, USA). Использовали немодифицированный кварцевый капилляр с внутренним диаметром 50 мкм общей длиной 47,7 см (эффективной длиной 39,2 см). Капилляр термостатировали при температуре 25 С. Детектирование проводили в УФ-области при 280 нм с опорной длиной волны 450 нм. Сигнал детектора обрабатывали



при помощи встроенного программного обеспечения HP ChemStation Rev.A.10.02. Ввод пробы – гидродинамический при давлении 50 мБар в течение 3 с.

Использовали реактивы не ниже ч.д.а. Все растворы готовили с применением деионизованной воды, полученной при помощи системы очистки воды Direct-Q3 (Millipore, France) с электропроводностью менее  $0,1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ .

Перед работой капилляр последовательно промывали 0,1 М раствором NaOH в течение 5 мин, затем дважды по 5 мин деионизованной водой, 12 мин – раствором фонового электролита, между анализами - раствором фонового электролита в течение 5 мин.

В качестве фонового электролита использовали хроматный буферный электролит: 4.7мМ  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , 0.3мМ  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , pH 7.1. Электрофоретическая подвижность ионов рассматриваемых кислот меньше подвижности электроосмотического потока для данного фонового электролита [4-5], поэтому использовали положительную полярность + 15 кВ и гидродинамическое давление +50 мбар. В этом случае направление электрофоретического движения анионов рассматриваемых кислот противоположно направлению движения ЭОП и потока, создаваемого приложением гидродинамического давления, и направлено от детектора. За счет того, что скорость потока в абсолютном значении больше скорости электрофоретического движения, анионы движутся к детектору.

Зарегистрированы электрофореграммы образца сорбиновой кислоты. Полученная электрофореграмма сорбиновой кислоты с концентрациями равными  $100 \text{ мг/дм}^3$  представлена на рисунке 1.

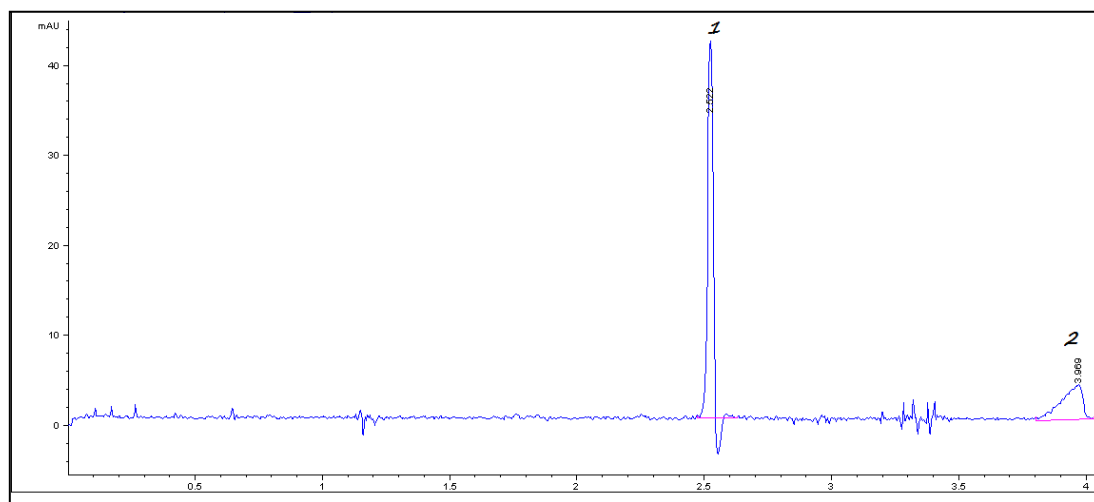


Рисунок 1. Электрофореграмма стандартного образца сорбиновой кислоты: 1- маркер электроосмотического потока; 2 – сорбиновая кислота

Исследован образец вина столового полусладкого белого «Мускат бархатный», который, как указано на упаковке, содержит сорбиновую кислоту. Электрофореграмма образца вина, разбавленного деионизованной водой в 2 раза, и электрофореграмма образца вина, разбавленного деионизованной водой в 2 раза, с добавкой 100 мг/л сорбиновой кислоты приведены на рисунках 2 и 3. Определена концентрация сорбиновой кислоты в этом образце:  $365 \pm 36 \text{ мг/дм}^3$ . Полученное значение превышает максимальный уровень содержания сорбиновой кислоты в винах, установленный СанПиН 2.3.2.1293-03.

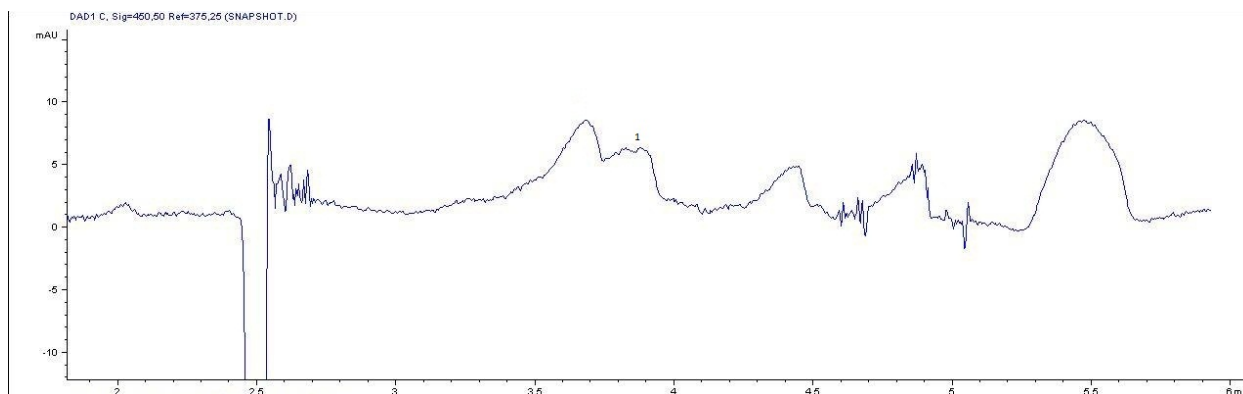


Рисунок 2. Электрофореграмма образца вина столового полусладкого белого «Мускат бархатный» разбавленного деионизованной водой в 2 раза: 1- сорбиновая кислота

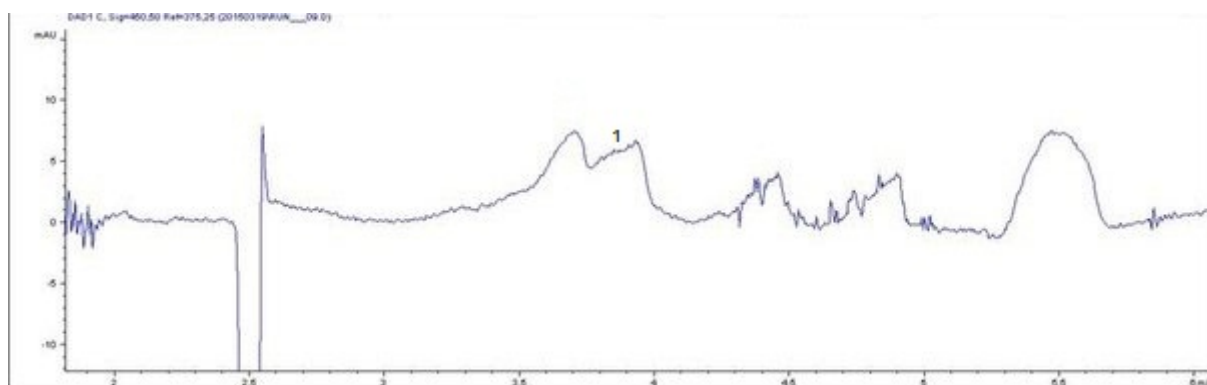


Рисунок 3. Электрофореграмма образца вина столового полусладкого белого «Мускат бархатный» разбавленного деионизованной водой в 2 раза, с добавкой 100 мг/л сорбиновой кислоты: 1- сорбиновая кислота

Таким образом, на основании полученных результатов показано, что метод КЭ в варианте КЗЭ может быть использован для определения консервантов в винах.

### Список литературы

1. Каменцев Я.С. Основы метода капиллярного электрофореза. Аппаратурное оформление в области применения / Я. С. Каменцев, Н. В. Комарова // Журн. «Аналитика и контроль». – 2002. Т.6. – №1. – С. 13-18.
2. СанПиН 2.3.3.1293-03 Гигиенические требования по применению пищевых добавок. - 2003. – 230 с.
3. ГОСТ Р 53193-2008. Напитки алкогольные и безалкогольные. Определение кофеина, аскорбиновой кислоты и ее солей, консервантов и подсластителей методом капиллярного электрофореза. – М.: Стандартинформ, 2010. – 11 с.
4. Калякин С.Н., Сурякова В.В., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. Гидродинамическое подавление электроосмотического потока в капиллярном электрофорезе с косвенным спектрофотометрическим детектированием // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 4. С. 415-420.
5. Сурякова В.В., Калякин С.Н., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. Системные пики и оптимизация условий разделения анионов методом капиллярного электрофореза с необращенным электроосмотическим потоком // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 9. С. 871-877.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСЕРВАНТОВ В ВИНАХ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

**Попова А.А.,**

**научные руководители: д-р хим. наук Бурмакина Г.В.,**

**канд. хим. наук Сурякова В.В.**

*Сибирский федеральный университет*

Вино имеет исключительно сложный химический состав, насчитывающий более 600 органических и неорганических соединений природного происхождения. Иногда в вина добавляют консерванты. В качестве химических консервантов используют малотоксичные вещества, введение которых в строго регламентированных количествах не оказывает на организм человека вредного влияния. Одним из таких консервантов является, сорбиновая кислота. От ее содержания зависит характер брожения и формирование качества вина, а также его гармоничность и развитие букета. Избыточное количество консервантов может привести к токсичности, аллергическим реакциям, а также к дисбалансу активных химических веществ в организме. Введение избытка консервантов ухудшает качество продуктов вследствие изменения рН, консистенции, вкуса, запаха, цвета и других показателей; отрицательно влияет и на организм человека, поражает почки, легкие, печень, а также нервную систему. Недостаточные концентрации консервантов не обеспечивают сохранения высокого качества сырья и продукции. В связи с вышесказанным необходимо анализировать вина на содержание консервантов. В СанПине 2.3.2.1293-03 регламентируется количество сорбиновой кислоты и сорбатов (Е-200, Е-201, Е-202, Е-203) в винах, которое не должно превышать 300 мг/кг [1].

Для определения консервантов в винах применяют метод капиллярного электрофореза (КЭ) [2]. КЭ на сегодняшний день является одним из наиболее перспективных и высокоэффективных методов разделения и анализа сложных смесей и характеризуется простотой аппаратуры, техники измерений, высокой чувствительностью и экспрессностью. Метод основан на разделении компонентов сложной смеси в кварцевом капилляре под действием электрического поля. Качественной характеристикой вещества является параметр удержания (время миграции), количественной характеристикой - высота или площадь пика, пропорциональная концентрации вещества.

Существует ГОСТ Р 53193-2008, который устанавливает метод капиллярного электрофореза в варианте мицеллярной электрокинетической хроматографии для определения массовой концентрации интересующих нас консервантов (сорбиновой кислоты и ее соли) в слабоалкогольных и безалкогольных напитках, винах и виноматериалах, соках и сокосодержащих напитках [3]. Методика с использованием метода КЭ в варианте капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) отсутствует.

Целью работы является изучение возможности определения консервантов в винах методом капиллярного электрофореза в варианте КЗЭ на примере образца вина столового полусладкого белого «Мускат бархатный».

Измерения проводили на приборе КРЦКП СО РАН - системе капиллярного электрофореза с диодноматричным детектором Agilent <sup>3D</sup>CE G1600A (Agilent Technologies, USA). Использовали немодифицированный кварцевый капилляр с внутренним диаметром 50 мкм общей длиной 47,7 см (эффективной длиной 39,2 см). Капилляр термостатировали при температуре 25 С. Детектирование проводили в УФ-области при 280 нм с опорной длиной волны 450 нм. Сигнал детектора обрабатывали



при помощи встроенного программного обеспечения HP ChemStation Rev.A.10.02. Ввод пробы – гидродинамический при давлении 50 мБар в течение 3 с.

Использовали реактивы не ниже ч.д.а. Все растворы готовили с применением деионизованной воды, полученной при помощи системы очистки воды Direct-Q3 (Millipore, France) с электропроводностью менее  $0,1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ .

Перед работой капилляр последовательно промывали 0,1 М раствором NaOH в течение 5 мин, затем дважды по 5 мин деионизованной водой, 12 мин – раствором фонового электролита, между анализами - раствором фонового электролита в течение 5 мин.

В качестве фонового электролита использовали хроматный буферный электролит: 4.7мМ  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , 0.3мМ  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , pH 7.1. Электрофоретическая подвижность ионов рассматриваемых кислот меньше подвижности электроосмотического потока для данного фонового электролита [4-5], поэтому использовали положительную полярность + 15 кВ и гидродинамическое давление +50 мбар. В этом случае направление электрофоретического движения анионов рассматриваемых кислот противоположно направлению движения ЭОП и потока, создаваемого приложением гидродинамического давления, и направлено от детектора. За счет того, что скорость потока в абсолютном значении больше скорости электрофоретического движения, анионы движутся к детектору.

Зарегистрированы электрофореграммы образца сорбиновой кислоты. Полученная электрофореграмма сорбиновой кислоты с концентрациями равными  $100 \text{ мг/дм}^3$  представлена на рисунке 1.

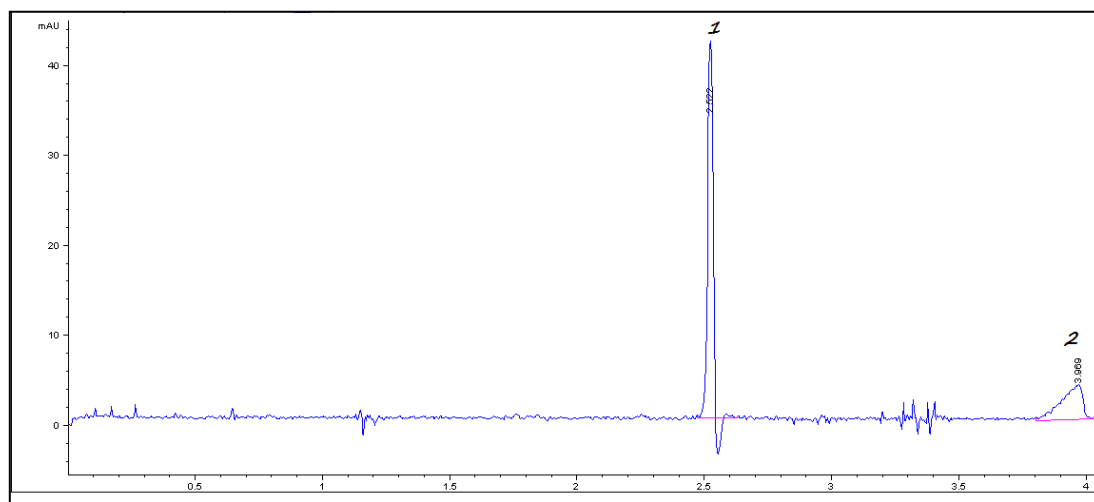


Рисунок 1. Электрофореграмма стандартного образца сорбиновой кислоты: 1- маркер электроосмотического потока; 2 – сорбиновая кислота

Исследован образец вина столового полусладкого белого «Мускат бархатный», который, как указано на упаковке, содержит сорбиновую кислоту. Электрофореграмма образца вина, разбавленного деионизованной водой в 2 раза, и электрофореграмма образца вина, разбавленного деионизованной водой в 2 раза, с добавкой 100 мг/л сорбиновой кислоты приведены на рисунках 2 и 3. Определена концентрация сорбиновой кислоты в этом образце:  $365 \pm 36 \text{ мг/дм}^3$ . Полученное значение превышает максимальный уровень содержания сорбиновой кислоты в винах, установленный СанПиН 2.3.2.1293-03.

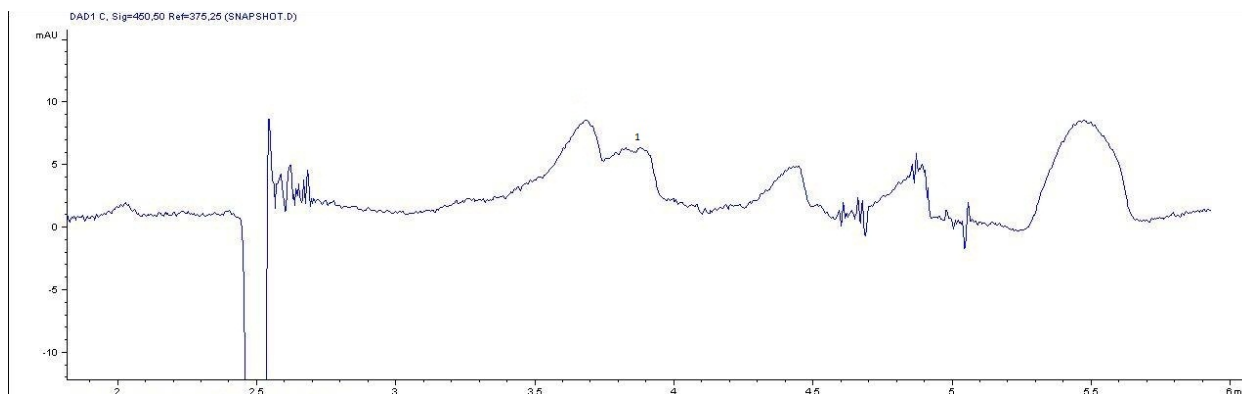


Рисунок 2. Электрофореграмма образца вина столового полусладкого белого «Мускат бархатный» разбавленного деионизованной водой в 2 раза: 1- сорбиновая кислота

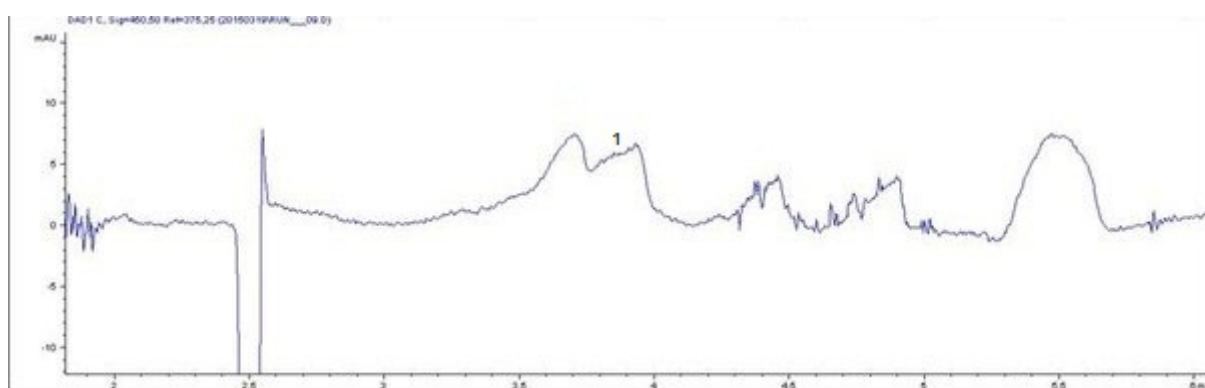


Рисунок 3. Электрофореграмма образца вина столового полусладкого белого «Мускат бархатный» разбавленного деионизованной водой в 2 раза, с добавкой 100 мг/л сорбиновой кислоты: 1- сорбиновая кислота

Таким образом, на основании полученных результатов показано, что метод КЭ в варианте КЗЭ может быть использован для определения консервантов в винах.

### Список литературы

1. Каменцев Я.С. Основы метода капиллярного электрофореза. Аппаратурное оформление в области применения / Я. С. Каменцев, Н. В. Комарова // Журн. «Аналитика и контроль». – 2002. Т.6. – №1. – С. 13-18.
2. СанПиН 2.3.3.1293-03 Гигиенические требования по применению пищевых добавок. - 2003. – 230 с.
3. ГОСТ Р 53193-2008. Напитки алкогольные и безалкогольные. Определение кофеина, аскорбиновой кислоты и ее солей, консервантов и подсластителей методом капиллярного электрофореза. – М.: Стандартинформ, 2010. – 11 с.
4. Калякин С.Н., Сурякова В.В., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. Гидродинамическое подавление электроосмотического потока в капиллярном электрофорезе с косвенным спектрофотометрическим детектированием // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 4. С. 415-420.
5. Сурякова В.В., Калякин С.Н., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. Системные пики и оптимизация условий разделения анионов методом капиллярного электрофореза с необращенным электроосмотическим потоком // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 9. С. 871-877.



## СОЕДИНЕНИЕ Ag(I) С ЦЕФАЗОЛИНОМ

Салычева А. А.

научный руководитель канд.хим.наук Новикова Г.В.

*Сибирский федеральный университет*

Цефалоспорины(ЦС)–самая многочисленная группа антибиотиков, применяемая в современной медицине. В мире широко используется около 50 наименований цефалоспориновых антибиотиков различных поколений, отличающихся по свойствам и сфере клинического применения. Цефалоспориновые антибиотики в основном это препараты для парентерального применения, которые в настоящее время занимают ведущее место при лечении различных инфекций в стационаре. Для определения цефалоспориновых антибиотиков в биологических средах в настоящее время применяют различные методы: жидкостная хроматография с УФ-детектированием, масс-спектрометрия, потенциометрия. В химической структуре всех ЦС активным ядром является 7-аминоцефалоспориновая кислота (7-АЦК), содержащая  $\beta$ -лактамное кольцо(рис.1). На основе 7-АЦК полусинтетическим путем получены производные с улучшенными свойствами: пролонгированным действием, более широким спектром антимикробной активности со стабильностью к  $\beta$ -лактамазам возбудителей. Производные, полученные на основе 7-АЦК, называют цефалоспоринами(цефемами) [1].

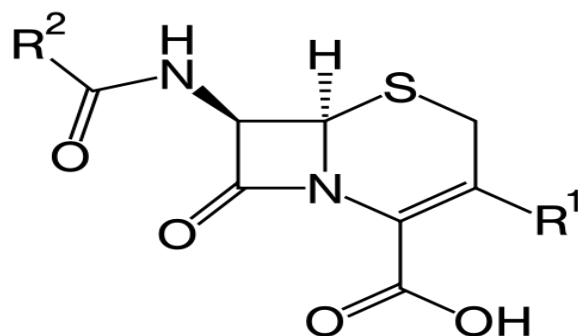


Рисунок 1.Общая структура цефалоспоринов

Цефазолин (НСef)– $\beta$ -лактамный антибиотик цефалоспориновой группы первого поколения(рис.2), бактерициден для большинства грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов, в том числе стафилококков, умеренно опасное и умеренно токсичное вещество, обладает способностью к сенсибилизации (аллерген).Используется в виде натриевой соли, представляющей собой кристаллический порошок белого или желтовато-белого цвета, с горьким соленым вкусом; легко растворим в воде, слабо растворим в метаноле и этаноле, практически нерастворим в бензоле, ацетоне, хлороформе [2].

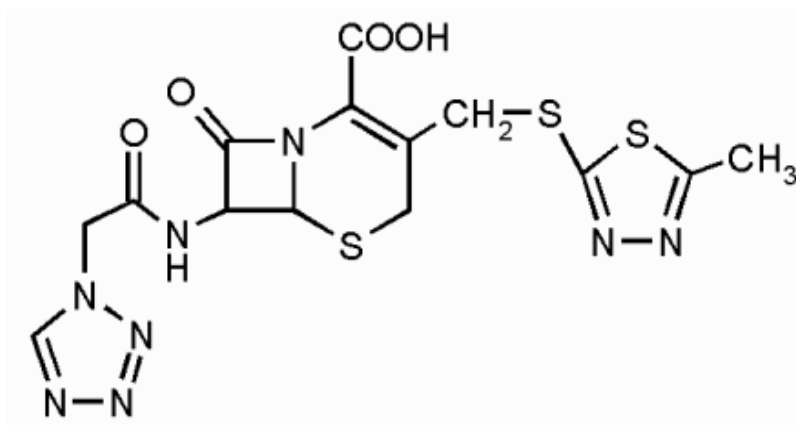


Рисунок 2. Структура цефазолина

Механизм действия цефазолина аналогичен механизму действия пенициллинов. Как и все прочие бета-лактамовые антибиотики, цефазолин обладает бактерицидным действием, которое основывается на ингибировании синтеза мукопептидов, нарушении синтеза бактериальных клеточных мембран, что приводит к лизису делящихся бактерий.

Много металлических комплексов обладают токсикологическими и фармакологическими свойствами, но проблема некоторых комплексов состоит в том, что они теряют активность в естественных условиях после выделения из белков [2].

Цель настоящей работы-синтез соединения Ag(I) с цефазолином

Синтезировано и охарактеризовано соединение Ag(I) с цефазолином. При взаимодействии нитрата серебра с натриевой солью цефазолина получено рентгеноаморфное соединение желтого цвета состава  $[Ag(Cef)]$  (таблица 1). Соединение охарактеризовано с помощью химического, термографического анализа, атомно-эмиссионным методом, ИК- и КР-спектроскопии. Растворимость соединения в воде  $S=1 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Таблица 1. Данные химического анализа соединения  $[Ag(Cef)]$

Определяемые компоненты	$\omega_{пр}, \%$	$\omega_{т}, \%$
Ag <sup>+</sup>	17,3	19,2
Цефазолин	82,1	80,8
Вода	-	-

Результаты термического анализа комплексной соли позволили предположить, что кристаллизационная вода в состав комплексной соли отсутствует. Этот вывод подтвердился данными термического анализа вещества (рисунок 3).



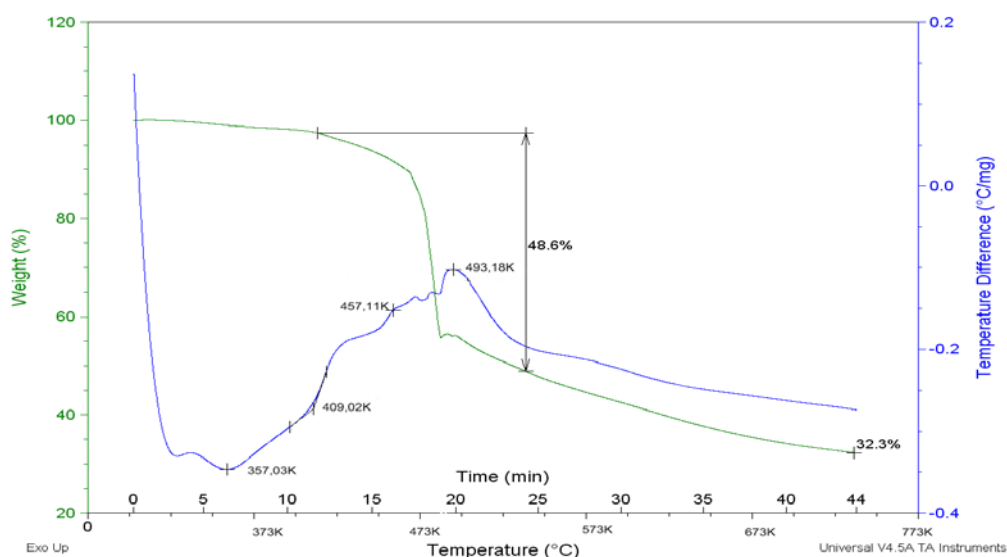


Рисунок 3. Термограмма соединения [Ag(Cef)]

Так, из кривой ТГ следует, что до температуры 473 К масса препарата не изменяется. Температуре 493 К соответствует экзоэффект, а при 409 К, 357 К - эндоэффекты. Термическое разложение комплекса [Ag(Cef)] показал, что при термическом разложении выделяется диоксид углерода, аммиак, а также неизвестное соединение с цианид-ионами и изоциановая кислота, при температурах 409 К выделяется кислота, при 457 К выделяется неизвестное соединение содержащее цианид-ионы, а при 357,07 К выделяется диоксид углерода(IV).

При установлении способов координации цефазолина к серебру учитывали, что цефазолин является полидентатным лигандом и имеет несколько донорных атомов: кислород  $\beta$ -лактамного цикла, кислороды карбоксильных групп, атомы азота и серы 1,3,4-тиадиазольного цикла [3]. Для этого были сопоставлены ИК-спектры свободного лиганда и цефазолината серебра и отмечены наиболее характеристические частоты (таблица 2). Как следует из таблицы, в комплексной соли наблюдается смещение валентных колебаний  $\beta$ -лактамной группы в более высокочастотную область  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -лактама =  $1773 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об образовании связи между ионом серебра и кислородом  $\beta$ -лактамного цикла. В ИК-спектре комплекса относительно несвязанного цефазолина наблюдаются изменения относительных положений полос валентных асимметричных и симметричных колебаний карбоксильной группы. Разница между асимметричными и симметричными валентными колебаниями в комплексе составляет  $204 \text{ см}^{-1}$ . Эти данные свидетельствуют о монодентатной координации карбоксильной группы цефазолина по средствам атома кислорода [3]. Об участии в хелатировании атома серы тиазольного цикла судили по смещению полосы валентных колебаний связи C-S-C. В свободном цефазолине  $\nu(\text{C-S-C})=669 \text{ см}^{-1}$ , в соединении [AgCef]  $\nu(\text{C-S-C}) = 670 \text{ см}^{-1}$ , поэтому участие атома серы в образовании связи с серебром не предполагается. Цефазолин координируется к серебру через атомы кислорода карбоксильной,  $\beta$ -лактамной группы и является бидентатным лигандом. Координационное число серебра равно 2.

Таблица 2 - Характеристические частоты NaCef и [AgCef] ( $\text{см}^{-1}$ )

Соединение	$\nu(\text{C}=\text{O})$ -лактам	$\nu(\text{C}=\text{O})$ -амид	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{C-S-C})$
NaCef	1	16	160	13	211	66

	761	80	4	93		9
[AgC ef]	1 773	16 81	158 6	13 82	204	67 0

Таким образом, синтезировано соединение состава [Ag(Cef)]. Изучено термическое поведение препарата. Установлены способы координации цефазолина к иону серебра через атом кислорода карбоксильной группы и  $\beta$ -лактамной группы.

Работа выполнена при поддержке Г/Б ГХ-3

#### Список литературы

1. Juan, R. Synthesis and antibacterial lactivity of metal complexes of cefazolin/ R. Juan, P. Alvarez//Transition Metal Chemistry .-2002.- Vol. 27.-P.856-860.
2. Anacona, J. Cephalosporin tin(II) complexes: synthesis, characterization, and antibacterial activity / J. R. Anacona, L. Brito, W. Pena// Trans. Met. Chem. – 2012. – V. 42. – P. 1278–1284.
3. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. - М.: Мир, 1991.-536 с.



## ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ СВИНЦОМ НЕКОТОРЫХ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ Г. КРАСНОЯРСКА

Свобода И.В.

научный руководитель канд. хим. наук, доц. Бондарева Л.Г.

*Сибирский федеральный университет*

Свинец является одним из основных загрязнителей, в связи с его высокими темпами накопления в окружающей среде. В зависимости от источников поступления, свинец аккумулируется как в растениях, нарушая их структуру и физиологические характеристики, так и в почве, поглощаясь органическими и минеральными коллоидами, прочно удерживаясь гумусом.

В атмосферу свинец попадает в результате промышленной деятельности, при сжигании нефтепродуктов, благодаря сопутствующим химическим реакциям между газообразными элементами. Из – за различия в размерах образовавшихся в атмосфере частиц свинца, более крупные оседают на растительность или же выводятся вместе с дождем в почву, что приводит к большим площадям загрязнений атмотехногенным путем.

Красноярск, являясь промышленным городом, находится в зоне риска загрязнения свинцом. Согласно Государственному докладу "О состоянии и охране окружающей среды в Красноярском крае за 2013 год", наблюдается повышение загрязнения свинцом и его неорганических соединений селитебных зон населенных мест Красноярского края за период 2012-2013 гг. Поэтому, актуальность работы состоит в определении реального состояния загрязнения почв и растений различных районов г. Красноярска и оценка будущей опасности загрязнения свинцом.

Целью работы явилось исследование промышленного загрязнения почв, снега и хвойных деревьев (ель) некоторых районов г. Красноярска.

Использовали образцы почв, отобранные в различных районах города: Октябрьский (вблизи Сибирского Федерального Университета); Советский (вблизи Школы Милиции); Кировский (ДК СибТяжМаш); Ленинский (Шинный завод). Далее почву высушили до воздушно – сухого состояния и квартованием получили среднюю пробу, из которой удалили крупные корни и другие органические и минеральные включения. Усреднённую пробу распределили ровным слоем на листе бумаги, разделили на квадраты со стороной 3-4 см. Из каждого квадрата на всю глубину слоя отобрали шпателем небольшое количество почвы и из этих порций составили аналитическую почвенную пробу.

В пунктах отбора почв отобрана хвоя, для определения загрязнений, находящихся на поверхности хвои. Навески хвои залили дистиллированной водой, взбалтывали в течение 3 минут, оставили на 5 минут для настаивания. Твердый остаток отделяли от раствора фильтрованием.

Там же отбирали пробы снега. Отобранный талый снег профильтровали для дальнейшего анализа.

Полученные растворы исследовали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП МС) на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500a и методом атомной абсорбции ЦКП ИНИГ.

По данным термогравиметрии, рассчитали количество минерального остатка. Разница в количестве содержания минерального остатка в почвах г. Красноярска колеблется от 2% до 5%, в хвое от 4% до 15% и в исследуемой хвое после смыва от 2%



до 7%. Наибольшее количество минерального остатка содержится в почве Советского района.

Используя данные масс-спектрометрии (погрешность метода 5%), рассчитали содержание макроэлементов в пробах, превышений ПДК не наблюдалось. По полученным значениям, с помощью Excel определили корреляционные зависимости, обнаружили прямую корреляцию по свинцу для смывов с хвои и талого снега. Количественное содержание свинца в различных районах города Красноярска представлено на рисунке 1.

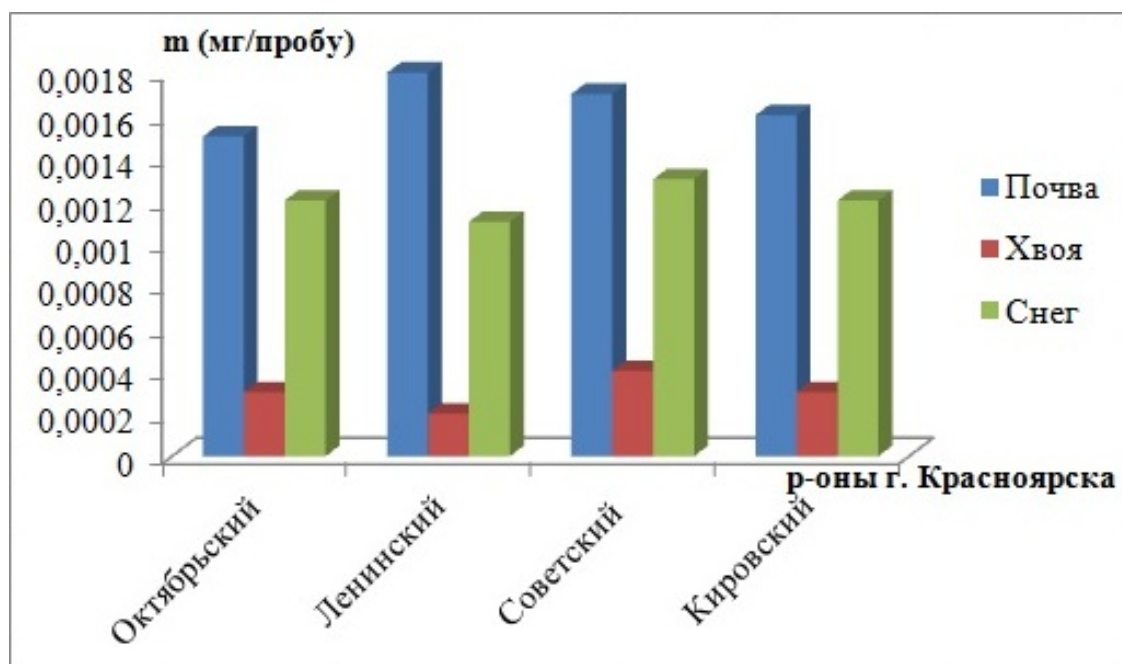


Рисунок 1. Содержание свинца в пробах некоторых районов г. Красноярска

В результате исследования были проанализированы пробы почв, смывов с хвои и талого снега. По полученным данным определили корреляционные зависимости, обнаружили прямую корреляцию по свинцу для смывов с хвои и талого снега. Загрязнение свинцом данных объектов окружающей среды происходит атмотехногенным путем, поступая из атмосферы вместе с осадками, либо путем оседания более крупных частиц на поверхность. Наибольшее количество загрязнителя наблюдается в Советском районе, меньшее количество свинца приходится на Ленинский район.

#### Список литературы

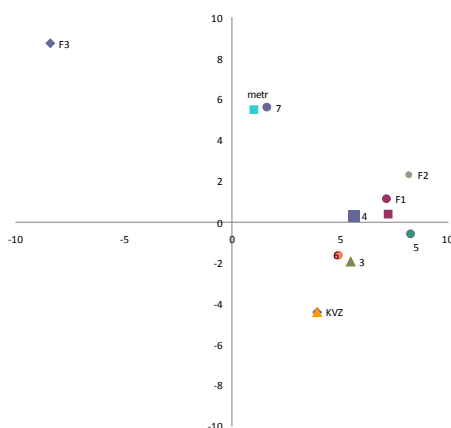
1. Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях / Ю.В. Алексеев.- Л.: Агропромиздат, 1987.- 142с.
2. Ильин В.Б. Экология промышленных городов / В.Б. Ильин // Тяжелые металлы и радионуклиды в экосистемах. Мат. науч.-практ. конференции.- М, 1994.- С.42-48.
3. Брукс Р.Р. Загрязнение микроэлементами. Химия окружающей среды / Р.Р. Брукс под ред. Дж. О. М. Бокриса. - М.: Химия, 1982.- 672с.
4. Clarkson T. W. - Factors Involved in Heavy Metal Poisoning. Fed. Proc.,1977, №5, p. 1634-1639.

## СПЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ЭТАНОЛА

**Сидоренко М.Ю., Карпляков В.В.**  
**научный руководитель Сагалаков С.А.**  
*Сибирский Федеральный Университет*

Уровень потребления алкоголя в России на душу населения в год является одним из самых высоких в мире. При этом не менее четверти от этого объема составляет токсичный, фальсифицированный алкоголь, часто технический и не предназначенный для потребления людьми [1, 2].

Идентификация подлинности этанола, способа его производства является сложной аналитической задачей. Для ее решения используют жидкостную сцинтилляционную спектроскопию и газо-жидкостную хроматографию с масс спектрометрией. В этаноле идентифицировано более 240 различных химических соединений [3]. Микропримеси, входящие в его состав, обладают характерной особенностью - способностью поглощать и излучать оптическое излучение. Поэтому для идентификации этанола предложено использовать полные спектры люминесценции [4]. В работе изучены 9 образцов этанола различного происхождения. Полные спектры люминесценции снимали на спектрофлуориметре «Флюорат Панорама 02» и обрабатывали по методу главных компонент (рисунок 1).



*Рисунок 1. График счетов по PCA методу для десяти спектров люминесценции этанола*

Образец 7 отличается от остальных, что подтверждается результатами газо-жидкостной хроматографии с масс спектрометрией.

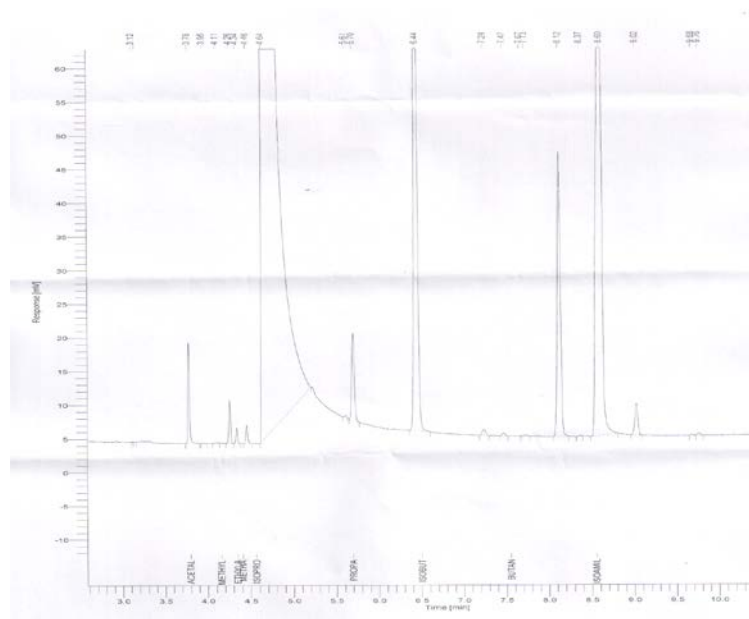


Рисунок 2. Хроматограмма образца 7.

#### Список литературы

- [1] Заболеваемость населения Красноярского края, связанная с употреблением алкоголя: информационно-аналитический материал/Управление Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека по Красноярскому краю.-URL <http://24.rospotrebnadzor.ru/directions/InfAnMat/59591>(дата обращения 24.03.2015)
- [2] Нужный, В.П. Алкогольная смертность и токсичность алкогольных напитков / В.П. Нужный, С.А. Савчук // Партнеры и конкуренты.- 2005.- №5-7.- С.87-93
- [3] Карагодин Г. М. Книга о водке и виноделии. Челябинск, "Урал LTD", 1998, 468 с.
- [4]. ГОСТ Р 52945-2008 Спирт этиловый ректификованный. Спектрально-люминесцентный метод идентификации.-М.: Изд-во стандартов, 2008-14с.



## **ХРОМАТО – МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАРКОТИЧЕСКИХ СРЕДСТВ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

**Скоморощенко В.И.**

**научные руководители: д-р хим. наук, проф. Качин С.В.,  
ведущий эксперт Ачинского МРО УФСКН РФ по Красноярскому краю  
подполковник полиции Юршевич О.В.**

*Сибирский федеральный университет*

Употребление наркотиков стало одной из актуальных проблем современного общества. Характерной чертой оборота наркотических средств в России является перманентное расширение их ассортимента из разных источников, включая контрабандные поставки. При этом увеличивается доля незаконно производимых высокотоксичных синтетических препаратов.

Согласно информации Федеральной службы РФ по контролю за оборотом наркотиков, в 2014 г. 6% населения имели опыт употребления каких-либо наркотических веществ, а 3 млн. делали это регулярно. Отмечается, что доля новых синтетических психоактивных веществ постоянно увеличивается. Если в 2012 году удельный вес подобных веществ в общей массе изъятых наркотических средств составил 3,6 %, то уже в 2013 году данный показатель достиг 5,7 %, а за январь-сентябрь 2014 года – 13,5 %.

Появление в последние годы новых синтетических наркотиков, называемых также «дизайнерские», является одной из важнейших проблем в сфере борьбы с незаконным оборотом наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров[1].

Борьба с наркотиками в РФ осуществляется правоохранительными органами. Специализированным органом по борьбе с наркотиками является Федеральная служба Российской Федерации по контролю за оборотом наркотиков. Красноярский край является зоной риска по употреблению и распространению наркотиков. Ачинский межрайонный отдел Управления Федеральной службы Российской Федерации по контролю за оборотом наркотиков по Красноярскому краю занимается правоохранительной деятельностью в сфере пресечения и предупреждения незаконного оборота наркотиков, проводит анализ принадлежности поступившего на исследование объекта к наркотическому средству.

Несмотря на предпринимаемые государственными и контрольными органами усилия, список запрещенных к обороту веществ постоянно пополняется, особенно наркотическими средствами синтетического происхождения. Среди этих веществ наиболее распространены: «спайс», АВ-PINACA - синтетические агонисты каннабиноидных рецепторов; катиноны – мефедрон, метедрон, метилон, МДПВ;  $\alpha$ -пирролидиновалерофенон[2-3].

На сегодняшний день главная задача эксперта - выявление и идентификация наркотических средств синтетического происхождения с целью достижения минимума отрицательных и максимума положительных результатов.

Для быстрого и эффективного решения этой задачи весьма перспективными являются гибридные методы анализа. Так, корпорация Shimadzu разработала специальный комплекс (GCMS-QP2010 Ultra), состоящий из газового хроматографа, масс - спектрометра и судебно-токсикологической базы данных наркотических средств.

Использование данного комплекса позволяет осуществить идентификацию компонентов исследуемой смеси в автоматическом режиме и произвести полуколичественный анализ некоторых веществ без использования стандартных образцов. При этом,



обеспечивается экспрессный анализ наркотических веществ с высокой степенью достоверности полученных результатов.

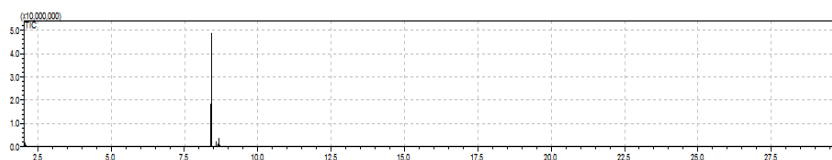
Вместе с тем, ряд известных методик хромато-масс-спектрометрического исследования синтетических наркотиков не адаптирован к данному комплексу. Требуют уточнения характерные параметры (времена удерживания, положение и интенсивность линий в спектре, их природа) и оптимизация отдельных стадий аналитического цикла для известных веществ, а для ранее не изученных – получение необходимых сведений для расширения банков данных. Цель настоящей работы – исследование неизвестного вещества, поступившего на экспертизу, с использованием хромато-масс-спектрометрического комплекса GCMS-QP2010 UltraShimadzu.

В качестве объекта исследования использовали вещество, изъятое в ходе оперативных действий ФСКН России по Красноярскому краю (г. Ачинск). Образец представлял собой сухое порошкообразное вещества белого цвета с вкраплениями примесей светло-желтого цвета разных размеров без определённого запаха.

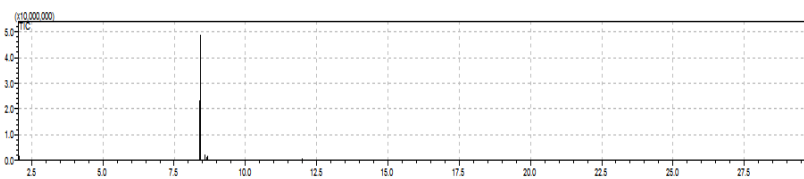
Условия определения были выбраны следующие: температура испарителя – 280°C; температура интерфейса - 290°C; температура термостата – изменялась от 125 до 280°C со скоростью 20°C в минуту; газ-носитель – гелий; колонка – капиллярная GsBP-5MS, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм; устройство ввода пробы: – Shimadzu AOC-20i autoinjector; режим ввода пробы: деление потока 1:40; объем вводимой пробы: 1 мкл; программное обеспечение – GCMSsolutionVersion X.X 2.70.

В соответствии с рекомендациями [2,3] в качестве растворителей выбрали метанол (х.ч.), хлороформ (х.ч.) и метанол:хлороформ(1:1). Для проведения исследования были взяты три навески анализируемого вещества массой 0,01 г, которые экстрагировали выше перечисленными растворителями, затем полученный экстракт вводили в хромато-масс-спектрометр. Измерения проводили в трех параллелях.

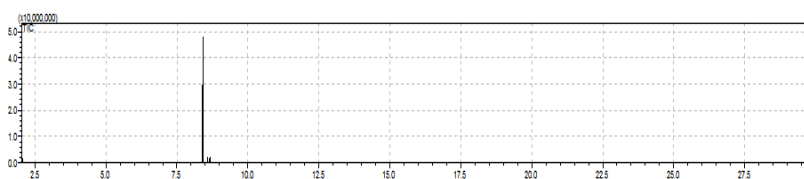
На рисунках 1-3, в качестве примера, приведены хроматограммы анализируемого объекта.



*Рисунок 1. Хроматограмма экстракта исследуемого объекта по полному ионному току (растворитель метанол)*



*Рисунок 2. Хроматограмма экстракта исследуемого объекта по полному ионному току (растворитель хлороформ)*



*Рисунок 3. Хроматограмма экстракта исследуемого объекта по полному ионному току (растворитель метанол:хлороформ)*





Как видно из рис. 1-3, на всех трех хроматограммах присутствует интенсивный пик (основное вещество) и небольшие пики – примеси, не являющимися подконтрольными веществами. Причем, в зависимости от выбранного растворителя хроматографические параметры существенным образом не изменяются. Метанол:хлороформом: время удерживания –  $8,410 \pm 0,005$  мин, площадь пика –  $92,29 \pm 1,99\%$ , высота  $95,85 \pm 0,58\%$ . Хлороформ: время удерживания –  $8,412 \pm 0,006$  мин, площадь пика –  $93,84 \pm 0,02\%$ , высота  $96,35 \pm 0,62\%$ . Метанол: время удерживания –  $8,416 \pm 0,003$  мин, площадь пика –  $87,64 \pm 2,27\%$ , высота  $92,26 \pm 2,69\%$ .

Это позволяет рекомендовать «уйти» от использования высокотоксичного метанола.

Для подтверждения результатов были получены масс-спектры. На всех трех масс-спектрах было зарегистрировано появление сигнала пика характеристического иона с определенным значением  $m/z=124$ .

Идентификацию компонентов образца проводили, путем сравнения экспериментальных данных с библиотечными базами. Оказалось, что основным компонентом является 2-пирролидиновалерофенон - наркотическое средство, запрещенное к обороту в Российской Федерации.

В качестве примесей присутствуют: с хлороформом - 5,10-Undecadien-3-amine, 2-methyl-N-(2-methyl-2-propenylidene), Diisooctylphthalate; метанол: хлороформ - 3-[(Cyclohexyl-methyl-amino)-methyl]-3H-benzoxazo-2-one, 5,10-Undecadien-3-amine, 2-methyl-N-(2-methyl-2-propenylidene), Diisooctylphthalate.

Выводы:

1. Методом хромато-масс-спектрометрии с использованием комплекса GCMS-QP2010 Ultra Shimadzu проведена экспертиза вещества неизвестного состава.
2. Проведена оптимизация отдельных стадий аналитического цикла в части подбора растворителя.
3. На основании полученных данных идентифицирован основной компонент, 2-пирролидиновалерофенон - наркотическое средство, запрещенное к обороту в Российской Федерации.

### Список литературы

1. Карпов Я.С. Дизайнерские наркотики и новые прекурсоры наркотических средств и психотропных веществ: вопросы правового статуса / Я.С. Карпов Наркоконтроль. 2013. № 1. - 124 с.
2. Шевырин В.А Экспертное исследование некоторых веществ из ряда 3-нафтоиндола, 3-фенилацетилиндола и 3-бензоиндола / В.А. Шевырин, В.П. Мелкозеров. – БЭКО УФСКН России по Свердловской области, ЭКЦ ГУВД по Свердловской области, г. Екатеринбург, 2011. – 37с.
3. Шевырин В.А Экспертное исследование некоторых наиболее распространенных «структурных аналогов» наркотических средств и психотропных веществ / В.А. Шевырин, В.П. Мелкозеров. – БЭКО УФСКН России по Свердловской области, ЭКЦ ГУВД по Свердловской области, г. Екатеринбург, 2011. – 34с.
4. Иванов, П.А. Криминалистическое исследование наркотических средств, психотропных и сильнодействующих веществ / П.А. Иванов, Т.В. Попова, А.Г. Звонарев, Ю.Н. Баранов. - М.: ИМЦ ГУК МВД России, 2004. - 120 с.



**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
НА ГИДРОЛИЗ ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ****Степаненкова К.А.<sup>1</sup>, Скрипников А.М.<sup>2</sup>****научный руководитель канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Яценкова О.В.**<sup>1</sup> *Сибирский федеральный университет*<sup>2</sup> *Институт химии и химической технологии СО РАН*

Процессы кислотно-каталитической деполимеризации гемицеллюлоз (ГЦ) используют для получения ксилозы и других ценных продуктов на ее основе, а также для удаления гемицеллюлоз с целью повышения эффективности способов получения из лигноцеллюлозного сырья качественных глюкозных гидролизатов и реализации комплексной переработки основных компонентов биомассы в востребованные химические продукты [1]. Ксилозу преимущественно получают кислотно-каталитическим гидролизом гемицеллюлоз растительного сырья. Среди древесных пород, произрастающих в России, наиболее высокое содержание гемицеллюлоз (до 30% мас.) имеет древесина березы. Наличие большого количества гемицеллюлоз и высокая плотность древесины березы затрудняет применение традиционных технологий для ее переработки в целлюлозу и глюкозные гидролизаты для синтеза биоспиртов. С учетом наличия в древесине березы значительных количеств пентозанов экономически целесообразно осуществлять ее комплексную переработку с предварительным выделением ксилозы в качестве одного из целевых продуктов.

Осуществление предгидролиза древесины разбавленной серной или другими кислотами приводит к повышению выходов как сахаров, так и подготовленной целлюлозы при относительно низкой стоимости процесса. Высокий выход сахаров при относительно низкой стоимости процесса делает целесообразным применение разбавленной серной кислоты для осуществления предгидролиза растительного сырья. Необходимо отметить, что определенную часть гемицеллюлоз очень трудно удалить из древесины путем гидролиза. В целлюлозе всегда остаются остаточные гемицеллюлозы, сокристаллизованные с целлюлозой, которые являются трудногидролизуемыми.

Таким образом, кислотно-каталитический гидролиз древесины дает набор C<sub>5</sub> и C<sub>6</sub> сахаров и различных водорастворимых соединений, образующихся при деполимеризации гемицеллюлоз, аморфной части целлюлозы, реакционноспособной части лигнина, а также вследствие вторичных превращений образующихся продуктов гидролиза.

Для обеспечения селективной деполимеризации ГЦ необходимо подобрать оптимальные условия гидролитической конверсии древесины (температуры, состава реакционной среды и т.п.), при которых сводятся к минимуму превращения других древесных компонентов.

Цель настоящей работы – подбор условий реакции предгидролиза древесины березы разбавленной серной кислотой для максимального извлечения ксилозы в мягких условиях (при атмосферном давлении и температуре 100°C).

В экспериментах использовали воздушно-сухие опилки древесины березы, произрастающей в окрестностях г. Красноярск, (фракция 2-5 мм). Состав древесины березы, определенный по стандартным методикам [2] (% от массы абсолютно сухой древесины): целлюлоза – 46,8; лигнин – 21,7; гемицеллюлозы – 27,3; экстрактивные вещества – 3,2.

Навеску воздушно-сухой древесины березы в количестве 10 г помещали в трехгорлую круглодонную колбу из термостойкого стекла объемом 500 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром. Затем приливали 80 мл водного



раствора 1–4 % мас.  $H_2SO_4$  (х.ч., ГОСТ 4204-77). Гидролиз проводили при атмосферном давлении, температуре  $100^\circ C$ , в течение 1–5 ч, при интенсивности перемешивания 14 об/с. Негидролизанный древесный остаток промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали в сушильном шкафу при температуре  $103^\circ C$ . Конверсию древесины определяли весовым методом с точностью  $\pm 2-3\%$ .

Индивидуальный состав и содержание моносахаров в гидролизатах определяли хроматографическим методом с применением газового хроматографа «VARIAN-450 GC» с пламенно-ионизационным детектором. Пробу гидролизата предварительно подвергали дериватизации по методике [3] с образованием триметилсилильных производных. Полученная хроматограмма включает пики всех содержащихся в пробе гидролизата таутомеров моносахаридов. В качестве стандартов для анализа использовали следующие моносахара: глюкоза кристаллическая гидратная (ГОСТ 975-88), D-ксилоза 142080.1208 (Panreac), D-манноза 373195,1208 (Panreac), D-сорбит (Panreac).

В твердых остатках гидролизированных образцов древесины березы определяли содержание легкогидролизуемых полисахаридов (ЛГПС), трудногидролизуемых полисахаридов (ТГПС) и лигнина Класона (в модификации Комарова) по стандартным методикам [2].

С целью подбора оптимальных условий гидролиза древесины березы, обеспечивающих максимальный выход ксилозы, варьировали концентрацию сернокислотного катализатора от 1 до 4 % мас. и продолжительность процесса от 1 до 5 часов при температуре  $100^\circ C$ , гидромодуле 8 и атмосферном давлении. Обнаружено, что степень конверсии древесины повышается с 9,3 до 36,9 % при увеличении концентрации сернокислотного катализатора и продолжительности гидролиза. Выход целевого продукта – ксилозы – зависит от концентрации сернокислотного катализатора и продолжительности реакции. Максимальные выходы ксилозы (72,4–77,1 % мас. от исходного содержания гемицеллюлоз) получены гидролизом древесины березы с 2 и 3%  $H_2SO_4$  соответственно в течение 5 ч. Повышенная концентрация катализатора (4%  $H_2SO_4$ ) и продолжительность реакции более 2 ч не позволяют получать ксилозу с высоким выходом, а только 58–59 % мас. Увеличение продолжительности гидролиза до 5 ч снижает выход ксилозы до 48% мас. (рис. 1). Уменьшение концентрации ксилозы вызвано происходящими реакциями деградации, поскольку высокая химическая активность моносахаров из гемицеллюлоз связана в первую очередь с концентрацией активных функциональных групп и асимметрических центров на малом углеродном скелете. Образующиеся моносахариды подвергаются многоступенчатому превращению, так называемому распаду сахаров. Эти реакции приводят к снижению выхода сахаров и образованию фурановых производных и других ингибиторов биохимических процессов [4].

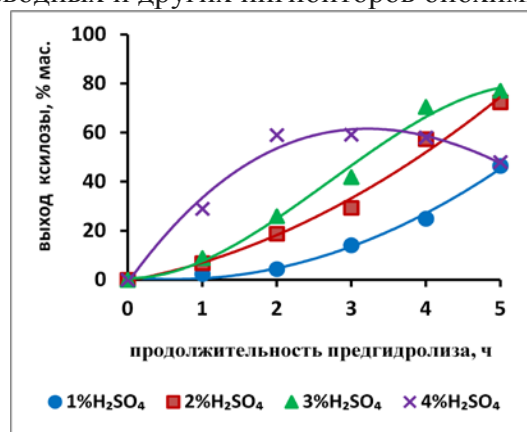


Рис. 1. Влияние концентрации сернокислотного катализатора и продолжительности гидролиза древесины березы на выход ксилозы (температура  $100^\circ C$ , гидромодуль 8)

Известно, что основными компонентами гидролизатов, образующимися при гидролизе гемицеллюлоз, являются моносахариды. Также для гемицеллюлоз характерно образование растворимых олигомерных продуктов неполного гидролиза, основным из которых является ксилобиоза. В составе растворенных продуктов нами определены следующие моносахара: ксилоза (2,3-77,1 % мас.), манноза (0,12-3,6 % мас.) и глюкоза (0,9-12,7 % мас.).

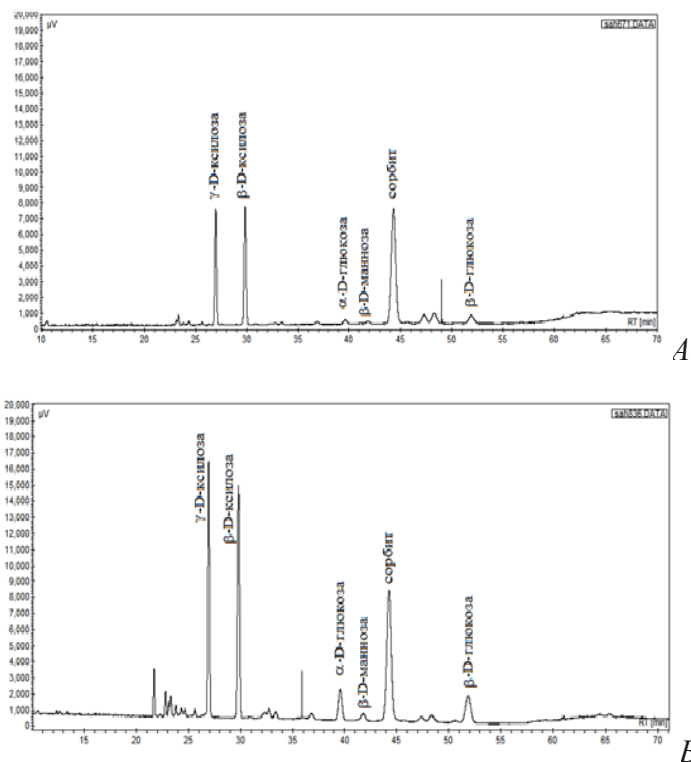


Рис. 2. Хроматограмма гидролизатов древесины березы (температура гидролиза 100°C, катализатор 3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; А – 2 ч, Б – 5 ч.)

Химический анализ лигноцеллюлозы, из которой максимально извлечена ксилоза показал, что содержание в ней остаточных гемицеллюлоз составляет 3,1-4,2 % мас., а лигнина – 25-27 % мас. (таблица 1).

Таблица 1. Влияние концентрации катализатора гидролиза древесины березы на состав основных компонентов полученной лигноцеллюлозы (температура 100°C, продолжительность 5 ч, гидромодуль 8)

Сырье	Содержание основных компонентов в лигноцеллюлозе, % мас		
	гемицеллюлозы	целлюлоза	лигнин
Исходная береза негидролизованная*	27,3	46,8	21,7
Береза после гидролиза 2% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5 ч (лигноцеллюлоза)**	4,2	69,3	25,0
Береза после гидролиза 3% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5 ч (лигноцеллюлоза)**	3,1	70,7	27,1

\*– от массы в.с. древесины; \*\*– от массы в.с. лигноцеллюлозы.

Завышенное содержание лигнина, очевидно, связано с тем, что в процессе гидролиза древесины лигнин находится в непосредственном контакте с содержащимися в гидролизате весьма реакционноспособными продуктами деструкции легкогидролизуемых полисахаридов, продуктами вторичных превращений углеводов, а также некоторых растворенных экстрактивных веществ. Вероятно, возможно взаимодействие наиболее активных соединений (в первую очередь, карбонильных) с лигнином. Общеизвестен факт образования таких лигноподобных веществ (так называемый «псевдолигнин») при обработке древесины при высоких температурах и избыточном давлении, когда «псевдолигнин» образуется в количествах, сравнимых с содержанием лигнина в исходном растительном сырье [5].

Изучено влияние условий реакции кислотного гидролиза древесины березы для извлечения ксилозы. Установлено, что максимальный выход ксилозы (72,4-77,1 % мас. от исходного содержания гемицеллюлоз) получен обработкой древесины в присутствии 2 и 3 %-ной  $H_2SO_4$  соответственно в течение 5 ч при температуре реакции  $100^\circ C$  и атмосферном давлении. В результате гидролиза древесины березы разбавленной серной кислотой получена лигноцеллюлоза, содержащая остатки гемицеллюлоз (3,1-4,2 % мас.) и до 25-27 % мас. лигнина. Газохроматографический анализ полученных гидролизатов показал, что их основным продуктом является ксилоза, а также в незначительных количествах присутствуют манноза и глюкоза.

#### Список литературы

1. Chemin M., Wirotius A-L., Nam-Pichavant F. et al. Well-defined oligosaccharides by mild acidic hydrolysis of hemicelluloses. *European Polymer Journal*. – 2015. – V. 66. – P. 190-197.
2. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 321 с. [Obolenskaya A.V., El'nitskaya Z.P., Leonovich A.A. Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose, Moscow, 1991. – 321 P. (In Russ.)]
3. Ruiz-Matute A.I., Hernandez-Hernandez O., Rodriguez-Sanchez S., Sanz M.L., Martinez-Castro I. Derivatization of carbohydrates for GC and GC-MS analyses *J. Chromatogr. B*. - 2011.- V. 879. - P. 1226-1240.
4. Gírio FM, Fonseca C, Carvalheiro F, Duarte LC, Marques S, Bogel-lukasik R. Hemicelluloses for fuel ethanol: a review. *Biores Technol.* - 2010. – Vol. 101. – P. 4775–4800.
5. Н.Н. Трофимова, В.А. Бабкин, М.М. Чемерис. Катализируемый паровзрывной гидролиз целлюлознолигнинового остатка древесины лиственницы *Химия растительного сырья*. - 2002. - №2. С. 53–56.



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСЕРВАНТОВ В БЕЗАЛКОГОЛЬНЫХ НАПИТКАХ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Степанов А.А.

научные руководители: д-р хим. наук Бурмакина Г.В.,

канд. хим. наук Сурякова В.В.

*Сибирский федеральный университет*

В наше время в пищевой промышленности всё чаще используют различного рода консерванты и их смеси. Консерванты – пищевые добавки, которые повышают срок хранения продуктов, защищая их от порчи, вызываемой микроорганизмами. При производстве безалкогольных напитков используют сорбиновую кислоту (Е 200) и бензойную кислоту (Е 210), а также их соли. Максимальный уровень их содержания в безалкогольных ароматизированных напитках 400 мг/дм<sup>3</sup>, (сорбаты не более 250 мг/дм<sup>3</sup>, бензоаты не более 150 мг/дм<sup>3</sup>) регламентируется СанПиН 2.3.2.1293-03 [1].

Контроль показателей безопасности и питательной ценности напитков и сырья для их производства является приоритетной задачей как для аналитических лабораторий на современных предприятиях АПК, так и для лабораторий контролирующих организаций. Избыток консервантов не только вреден, а иногда и очень опасен. Из применяемых сегодня консервантов аллергенами считаются, прежде всего, сульфиты – Е 221, Е 226, Е 225 (особенно для астматиков). Бензойная кислота – Е 210 и парабены – Е 209, Е 214, Е 215, Е 218, Е 219 – канцерогены, которые, как известно, вызывают раковые заболевания. Существуют разные методы контроля качества, одним из которых является капиллярный электрофорез (КЭ).

КЭ на сегодняшний день является одним из наиболее перспективных и высокоэффективных методов разделения и анализа сложных смесей и находит всё более широкое применение, в том числе и в пищевой промышленности [2]. Он основан на разделении компонентов этих смесей в кварцевом капилляре под действием приложенного электрического поля. Микрообъем анализируемого раствора вводится в капилляр, предварительно заполненный подходящим буфером - электролитом. После подачи к концам капилляра высокого напряжения, компоненты смеси начинают двигаться по капилляру с разной скоростью, которая зависит в первую очередь от заряда и массы и, соответственно, в разное время достигают зоны детектирования. В результате детектирования получается определенная последовательность пиков, которая называется электрофореграммой. Качественной характеристикой вещества является параметр - время миграции, а количественной – высота или площадь пика, пропорциональная концентрации вещества.

Существует ГОСТ Р 53193-2008, в котором метод капиллярного электрофореза в варианте мицеллярной электрокинетической хроматографии применяется для определения массовой концентрации консервантов (сорбиновой и бензойной кислот и их солей) в слабоалкогольных и безалкогольных напитках, винах и виноматериалах, соках и сокосодержащих напитках [3]. В то же время методики с использованием метода КЭ в варианте капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) отсутствуют.

Целью работы являлось изучение возможности применения КЗЭ для определения содержания консервантов (бензойной и сорбиновой кислот) в безалкогольных напитках.

Измерения проводили на приборе КРЦКП СО РАН - системе капиллярного электрофореза с диодноматричным детектором Agilent <sup>3D</sup>CE G1600A (Agilent Technologies, USA). Использовали немодифицированный кварцевый капилляр с



внутренним диаметром 50 мкм общей длиной 47,7 см (эффективной длиной 39,2 см). Капилляр термостатировали при температуре 25 °С. Детектирование проводили в УФ-области при 280 нм с опорной длиной волны 450 нм. Сигнал детектора обрабатывали при помощи встроенного программного обеспечения HP ChemStation Rev.A.10.02. Ввод пробы – гидродинамический при давлении 50 мБар в течение 3 с.

Использовали реактивы не ниже ч.д.а. Все растворы готовили с применением деионизованной воды, полученной при помощи системы очистки воды Direct-Q 3 (Millipore, France) с электропроводностью менее  $0,1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ .

Перед работой капилляр последовательно промывали 0,1 М раствором NaOH в течение 5 мин, затем дважды по 5 мин деионизованной водой, 12 мин – раствором фонового электролита, между анализами - раствором фонового электролита в течение 5 мин.

Использовали хроматный фоновый электролит: 4,7 мМ  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , 0,3 мМ  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , pH 7,1. Электрофоретическая подвижность ионов рассматриваемых кислот меньше подвижности электроосмотического потока для данного фонового электролита [4-5], поэтому использовали положительную полярность + 15 кВ и гидродинамическое давление +50 мБар. В этом случае направление электрофоретического движения анионов рассматриваемых кислот противоположно направлению движения ЭОП и потока, создаваемого приложением гидродинамического давления, и направлено от детектора. За счет того, что скорость потока в абсолютном значении больше скорости электрофоретического движения, анионы движутся к детектору.

Исследовали стандартные образцы сорбиновой и бензойной кислот по отдельности и в смеси. Электрофореграмма смеси этих кислот с концентрациями равными  $100 \text{ мг/дм}^3$  представлена на рисунке 1. Как видно из рисунка 1 пики сорбиновой и бензойной кислот разделяются.

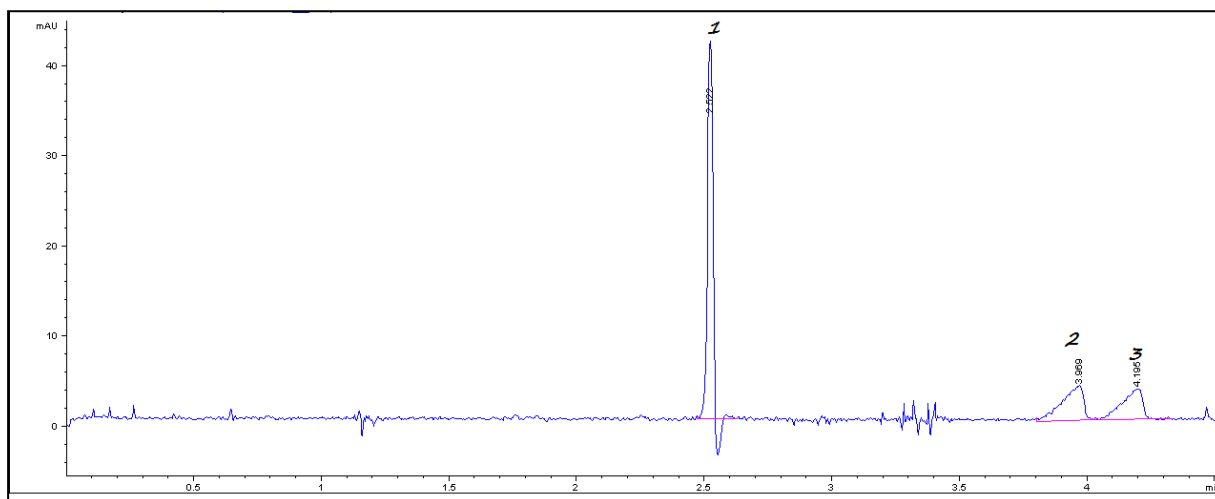


Рисунок 1. Электрофореграмма стандартных образцов сорбиновой и бензойной кислот: 1- маркер электроосмотического потока; 2 – сорбиновая кислота; 3 – бензойная кислота

Проанализирован образец негазированного безалкогольного напитка «БонАква® Вива» со вкусом земляники и мяты, электрофореграмма которого представлена на рисунке 2. Найденное содержание сорбиновой кислоты в этом образце составило  $188,31 \pm 1,36 \text{ мг/дм}^3$ , бензойной кислоты -  $137,63 \pm 5,58 \text{ мг/дм}^3$ . Сравнение полученных концентраций исследуемых консервантов с санитарными нормами и правилами (СанПиН 2.3.2.1293-03) показало, что содержание сорбиновой кислоты и сорбатов в



комбинации с бензойной кислотой и бензоатами не превышает максимально допустимый уровень.

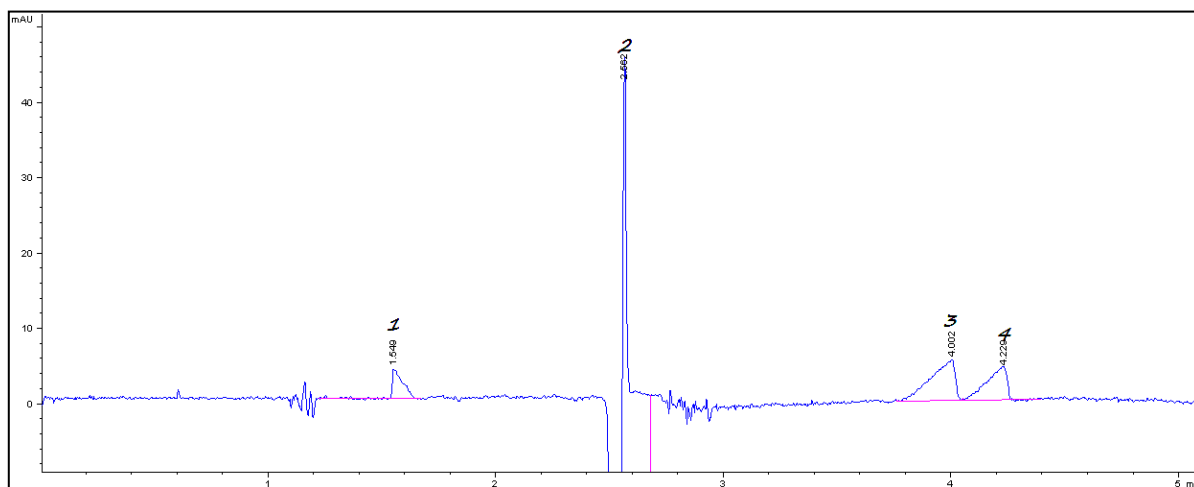


Рисунок 2. Электрофореграмма образца негазированного безалкогольного напитка «БонАква® Вива» со вкусом земляники и мяты: 1- неизвестное вещество; 2- маркер электроосмотического потока; 3 – сорбиновая кислота; 4 – бензойная кислота

Полученные результаты свидетельствует, что метод капиллярного электрофореза в варианте КЗЭ может быть применен для определения консервантов в безалкогольных напитках.

#### Список литературы

1. СанПиН 2.3.2.1293-03 Гигиенические требования по применению пищевых добавок. - 2003. – 230 с.
2. Руководство по капиллярному электрофорезу / Под редакцией А.М. Волощука. - М.: Научный совет РАН по хроматографии, 1996. - 111 с.
3. ГОСТ Р 53193-2008. Напитки алкогольные и безалкогольные. Определение кофеина, аскорбиновой кислоты и ее солей, консервантов и подсластителей методом капиллярного электрофореза. – М.: Стандартинформ, 2010. – 11 с.
4. Калякин, С.Н. Гидродинамическое подавление электроосмотического потока в капиллярном электрофорезе с косвенным спектрофотометрическим детектированием // Журн. аналит. Химии /С.Н. Калякин, В.В. Сурсякова, Г.В. Бурмакина, А.И. Рубайло, 2009. Т. 64. № 4. - С. 415-420.
5. Сурсякова, В.В Системные пики и оптимизация условий разделения анионов методом капиллярного электрофореза с необращенным электроосмотическим потоком // Журн. аналит. химии. / В.В. Сурсякова, С.Н. Калякин, Г.В. Бурмакина, А.И. Рубайло, 2012. Т. 67. № 9. - С. 871-877.





## СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ С 2-ТИБАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТОЙ (H<sub>2</sub>TBA)

Тамашкова Е.И.

научный руководитель д-р хим. наук, проф. Головнев Н.Н.

*Сибирский федеральный университет*

Многие лантаноиды и их соединения используются в новейшей электронике, сверхмощных магнитах, приборах освещения – светодиодах. В последнее время большое внимание уделяется металл-органическим гибридным материалам на основе лантаноидов [1,2].

2-Тиобарбитуровая кислота (4,6 – дигидрокси-2-меркаптопиримидин, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, (рис. 1) простейший представитель класса тиобарбитуровых кислот. Соединения, содержащие пиримидиновое кольцо играют важную роль во многих биологических системах, где они находятся в нуклеиновых кислотах, некоторых витаминах, коэнзимах, антибиотиках. Производные 2-тиобарбитуровой кислоты имеют важное терапевтическое значение (тиопентал, тиобарбитал, тиобутабарбитал). Она является полифункциональным лигандом и может образовывать комплексы с лантаноидами различного строения с перспективными медико-биологическими и техническими свойствами (прекурсоры важных люминесцентных и магнитных материалов)[3].

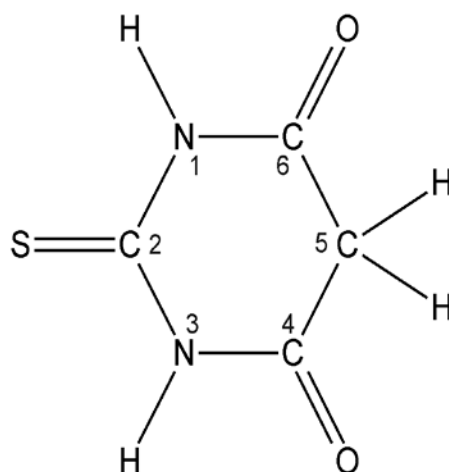


Рисунок 1. Тиобарбитуровая кислота с нумерацией атомов

Цель настоящей работы - синтез и изучение свойств комплексов лантаноидов с 2-тиобарбитуровой кислотой (H<sub>2</sub>TBA).

Синтезировано и охарактеризовано пять новых соединений Eu(III), Sm(III), Tb(III) с 2-тиобарбитуровой кислотой. Синтез проводился в водных растворах согласно реакциям:



$\text{LnX}_3 + 3\text{H}_2\text{TBA} = \text{Ln}(\text{HTBA})_3 + 3\text{HX}$ , Ln = Eu(III), X = CH<sub>3</sub>COO; Ln = Tb(III); X = Cl.

Соединения трудно растворимые в воде. Выход продуктов составил 90-98%.

Индивидуальность полученных соединений подтверждена методом рентгенофазового анализа. Параметры элементарной ячейки представлены в таблице 1.



Таблица 1. Кристаллографические параметры комплексов Ln(НТВА)<sub>3</sub>

Комплексное соединение	Пр. гр.	a, Å	b, Å	c, Å	α, град.	β, град.	γ, град.	V, Å <sup>3</sup>
Eu(НТВА) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	6,741	15,431	18,140	90,00	90,00	90,00	1887,0
Eu(НТВА) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	P-1	7,803	9,179	18,465	97,33	91,70	112,00	1211,6
Tb(НТВА) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	P-1	7,789	9,152	18,458	97,14	91,76	112,15	1205,0
Sm(НТВА) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	P-1	7,773	9,121	18,438	97,00	91,85	112,21	1196,9
[Eu <sub>2</sub> (НТВА) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sub>n</sub>	P2/n, 2	14,103	10,098	15,406	90,00	110,00	90,00	2061,9

Содержание кристаллизационной воды находили из термографических данных по потере массы при 120 °С. На рисунке 2 в качестве примера приведена термограмма одного из комплексов Eu(НТВА)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O. Кривые ТГ и ДСК Eu(НТВА)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O при температуре выше 400 °С очень близки к полученным для Eu(НТВА)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O, что подтверждает их различие по числу молекул воды. По данным РФА в результате термического разложения тиобарбитуратов Eu(III) и Tb(III) продуктами распада при температуре 850 °С являются чистый Eu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и смесь Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TbO<sub>2</sub> соответственно.

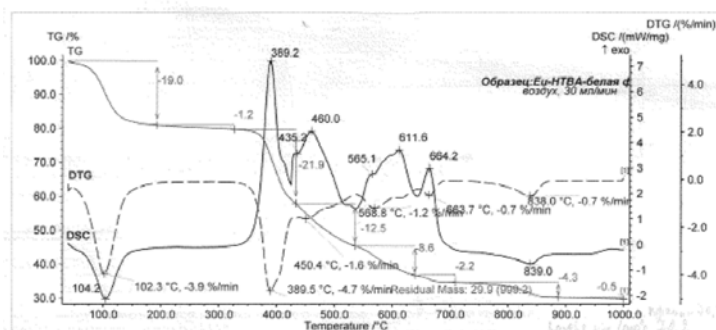


Рисунок 2. Термограмма комплекса Eu(НТВА)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O.

Как следует из рисунка 3 комплексы Eu(III) и продукт разложения Eu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> имеют почти одинаковые спектры фотолюминесценции, что указывает на ионную f-f люминесценцию.

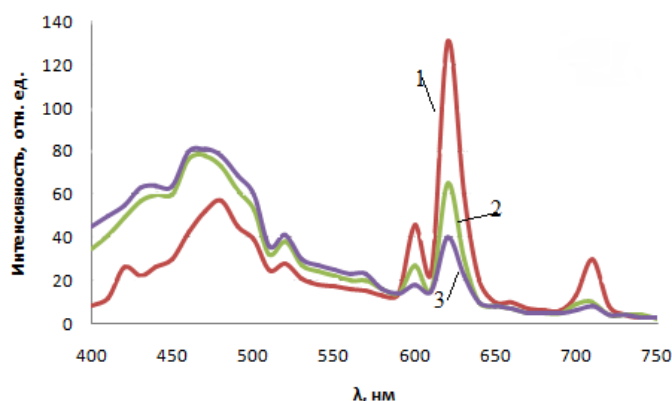


Рисунок 3. Спектры фотолюминесценции  $Eu(HTBA)_3 \cdot 3H_2O$  (1),  $Eu(HTBA)_3 \cdot 8H_2O$  (2) и  $Eu_2O_2SO_4$  (3).

Следует отметить, что  $Eu_2O_2SO_4$  является важнейшим материалом электронной техники. Преимуществом данного соединения является высокая монохроматичность люминесцентного излучения. Так же,  $Eu_2O_2SO_4$  применяется в высокотехнологичных устройствах: органических светодиодах, дисплеях, оптических усилителях, лазерах, люминесцентных панелях

Выращен монокристалл и определена структура  $[Eu_2(HTBA)_6(H_2O)_6]_n$  (рисунок 4).

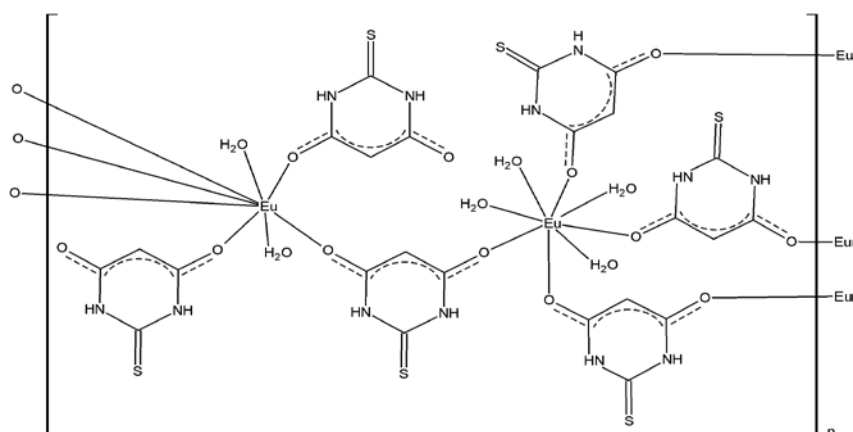


Рисунок 4. Структура комплекса  $[Eu_2(HTBA-O,O')_4(HTBA-O)_2(H_2O)_6]_n$ .

Таким образом, при взаимодействии растворимых солей или карбонатов f-металлов с 2-тиобарбитуровой кислотой в водном растворе, синтезированы 5 новых соединений. Методом рентгенографии подтверждена индивидуальность полученных комплексов, а состав установлен термографическим методом. Выращен монокристалл соединения  $[Eu_2(HTBA)_6(H_2O)_6]_n$  и методом РСА установлено его строение.

### Список литературы

1. Cotton S. Lanthanide and Actinide Chemistry. – UK, Uppingham, Rutland: Wiley, 2006. 263 p.
2. Схолтен, Я. Таинственные лантаноиды / Я. Схолтен. - Учебный центр классической гомеопатии, 2009. – 608 с.
3. Головнев, Н.Н. 2-тиобарбитуровая кислота и ее комплексы с металлами: синтез, структура и свойства / Н.Н. Головнев, М.С. Молокеев. – Красноярск: Издательство Сибирского федерального университета, 2014 – 252 с.





**СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НОВОГО КЛАССА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ КОЛОНЧАТЫХ МОЛИБДАТОВ ВИСМУТА****Тимофеева А.А., Михайловская З.А.****научный руководитель канд. хим. наук Буянова Е.С.***Уральский федеральный университет им. Б.Н.Ельцина*

В настоящее время кислородно-ионные проводники являются объектом активных исследований, т.к. они могут применяться в качестве газоразрядных мембран, кислородных сенсоров и сепараторов, каталитических устройств и топливных элементов, что особенно актуально ввиду потенциального истощения традиционных энергетических ресурсов [1]. Настоящая работа посвящена исследованию кислородно-ионных проводников на основе молибдатов висмута, содержащих специфические структурные колончатые фрагменты  $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n$ . Общие формулы исследованных твердых растворов можно выразить как:  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Me}_x\text{O}_{34-\delta}$ , и  $\text{Bi}_{13-y}\text{Me}_y\text{Mo}_5\text{O}_{34-\delta}$ , где Me-металлы ПА подгруппы (ШЗ). Данные электролиты еще мало исследованы и представляют собой альтернативу уже известным кислородным ионикам. Особенности колончатых молибдатов висмута являются низкая симметрия кристаллической решетки, её анизотропия, и, как следствие, анизотропия свойств; малая пористость образцов и относительная легкость выращивания кристаллов [2, 3]. Все эти качества определяют возможную применимость колончатых молибдатов висмута как материалов электрохимических мембран.

Для рассматриваемого семейства низкосимметричных молибдатов висмута с колончатой структурой оптимальная методика твердофазного синтеза является спорным вопросом. На основе анализа различных режимов термообработки был выбран следующий вариант твердофазного синтеза: керамическая технология с закаливанием и отжигом в две стадии. 1 стадия - отжиг при 873 К в течение 24 часов, затем закаливание брикета помещением его в воду комнатной температуры. При этом скорость охлаждения составляет 55-60 К в секунду. 2 стадия – отжиг при 1123 К в течение 48 часов, затем медленное охлаждение вместе с печью в течение 12 часов. Продукты были аттестованы методом РФА. Определены области гомогенности и структурные параметры твердых растворов на основе молибдата висмута.

Дополнительным доказательством вхождения допанта в структуру молибдата висмута являются данные электронной микроскопии исследуемых образцов [4]. Как следует из данных микроскопии, исследуемые образцы однофазны, размер и форма зерен различна, межзеренная область чистая, контрастность определяется топографией поверхности образца (рис. 1). Размеры зерен в среднем варьируются в диапазоне 2-12 мкм.

Исследование электропроводности замещенных молибдатов висмута на основе  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  проведено в интервале температур 1123-523 К в режиме охлаждения методом импедансной спектроскопии [5]. Для каждого состава измерения проводились на таблетированных образцах с платиновыми электродами. По результатам импедансных измерений построены зависимости общей проводимости поликристаллических образцов замещенных молибдатов висмута от температуры (рис. 2).



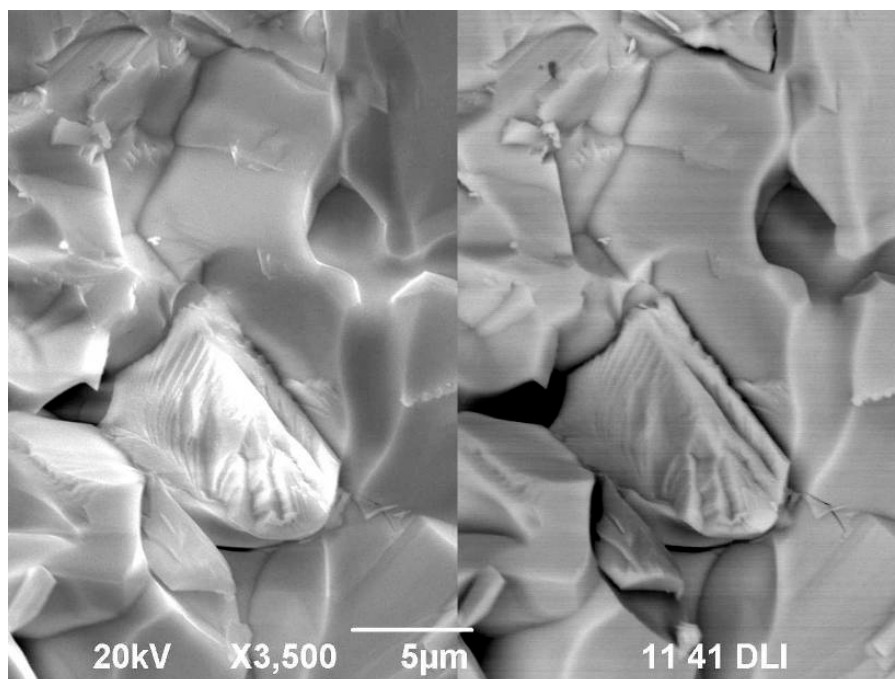


Рис. 1. Изображение скола брикета  $Bi_{13}Mo_{4.9}Sr_{0.1}O_{34-d}$ , снятое во вторичных (слева) и отраженных (справа) электронах

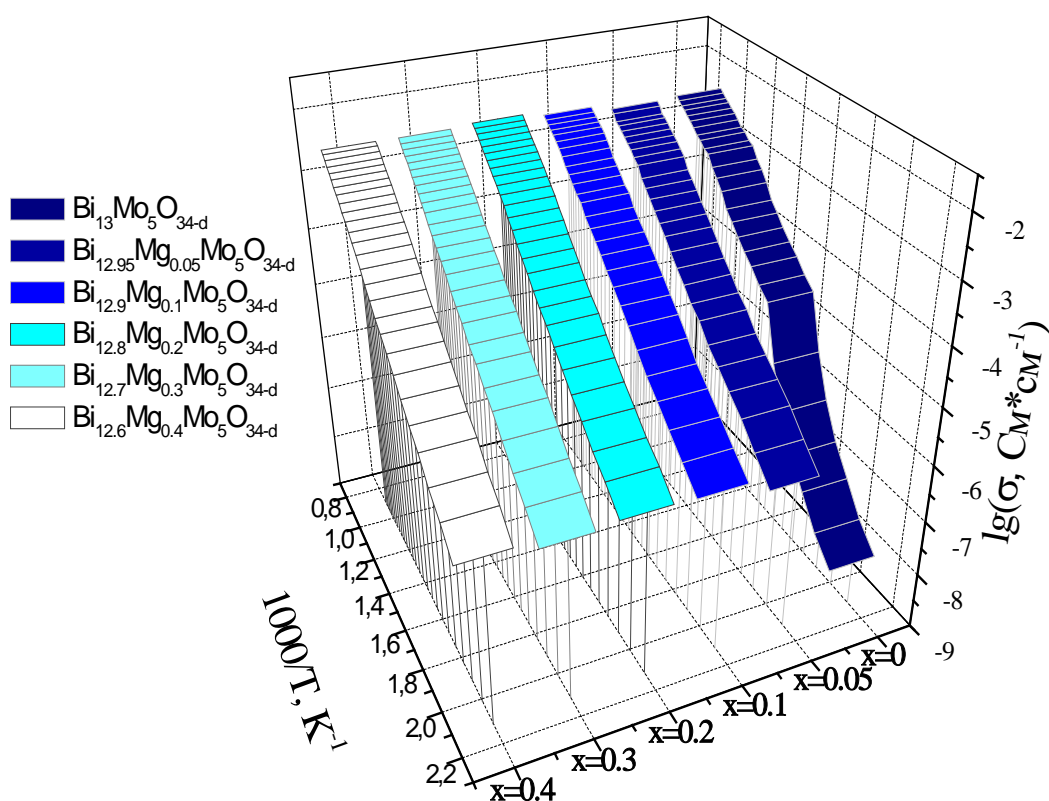


Рис.2. Зависимости электропроводности от температуры для серии  $Bi_{13-x}Mg_xMo_5O_{34\pm d}$  в трехмерном представлении

Путем проведения циклических измерений электропроводности одного образца от температуры установлено, что при съемке в одном цикле нагрев-охлаждение

воспроизводимость результатов отсутствует, что может быть связано с медленным установлением равновесия в системе (рис.3). Стабильные, воспроизводимые результаты эксперимента были получены только во втором (и далее) циклах охлаждения, или при предварительной выдержке на максимальной температуре измерения (8-10 часов). Поэтому в качестве рабочей методики был выбран вариант с длительной выдержкой образца в ячейке после его нагрева до максимальной температуры измерений.

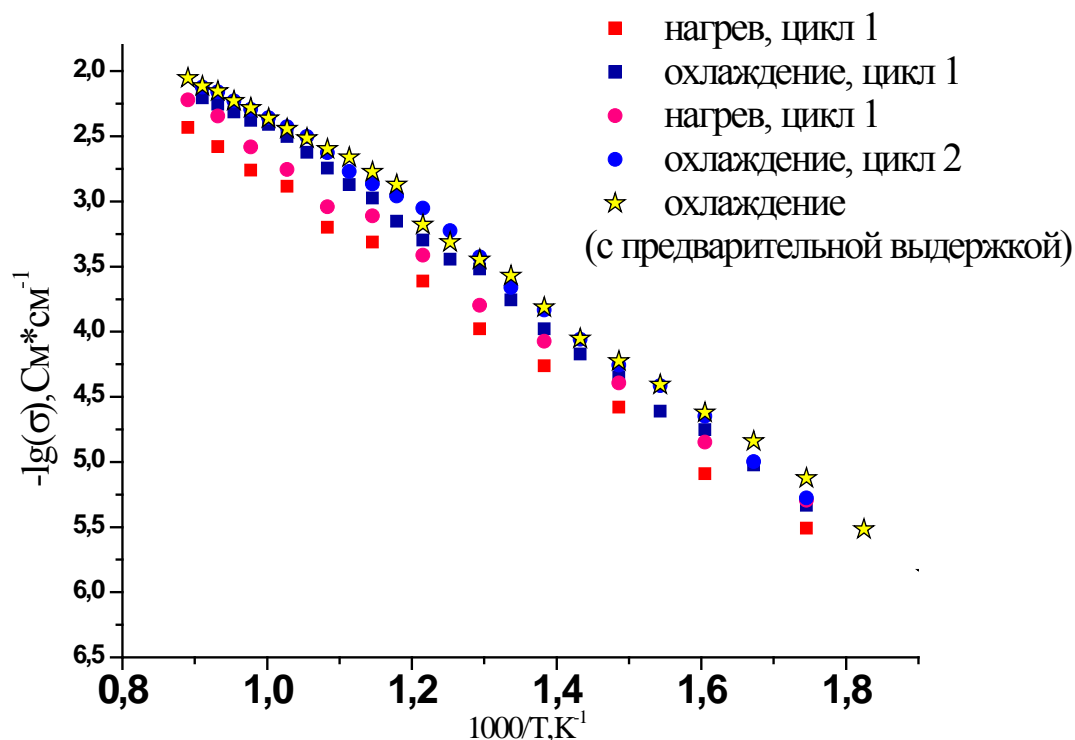


Рис.3. Зависимость электропроводности  $Bi_{12.7}Sr_{0.3}Mo_5O_{34\pm\delta}$  от температуры при измерении в двух циклах и в режиме охлаждения с предварительной выдержкой

По совокупности электрофизических характеристик, термической и структурной устойчивости, замещенные молибдаты висмута с колончатой структурой можно считать перспективными материалами для использования в электрохимических устройствах.

#### Список литературы

- 1 Boivin, J.-C. Structural and electrochemical features of fast oxide ion conductors / J.-C. Boivin // International J. Inorg. Mat. – 2001. – V. 3. – P. 1261–1266.
- 2 Vannier, R. N. A new class of mono-dimensional bismuth-based oxide anion conductors with a structure based on  $[Bi_{12}O_{14}]_{\infty}$  columns / R. N. Vannier, S. Danzé., G. Nowogrocki [et al.] // Solid State Ionics. – 2000. – V. 136-137. – P. 51-59.
- 3 Egashira, M. Phase diagram of the system  $Bi_2O_3 - MoO_3$  / M. Egashira, K. Matsuo, S. Kagawa [et al.] // J. Catalysis. – 1979. – V. 58. – № 3. – P. 409-418.
- 4 Гоулдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. – М.: Мир, 1984. – 303 с.
- 5 Bastide, B. Ionic conductivity of the oxide family  $Bi[Bi_{12}O_{14}][(Mo,M)O_4]_5$  with  $M=Li, Mg, Al, Si, Ge$  and  $V$  / B. Bastide, R. Enjalbert, P. Salles [et al.]. // Solid State Ionics. – 2003. – V. 158. – № 3-4. – P. 351– 358.



## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Sc И Ti С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ МИГРАЦИИ ПО ПОВЕРХНОСТИ ПОСЛЕДНИХ

Тихонова Л.В., Кожевникова Т.А.

научный руководитель канд. физ.-мат. наук Кузубов А.А.

*Сибирский федеральный университет*

Открытие углеродных нанотрубок (УНТ) явилось основой развития ряда новых направлений фундаментальных и прикладных исследований в области физикохимии наноматериалов. Нанометровый масштаб и периодичность в одном измерении, присущая углеродным нанотрубкам, обеспечило открытие в них интересных механических, химических и электрических свойств. Одними из уникальных свойств углеродных нанотрубок являются их сорбционные свойства [1]. Уникальность заключается в том, что данный материал обладает достаточно развитой поверхностью (удельная площадь поверхности УНТ  $\sim 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ), благодаря чему предполагается возможность использования УНТ в качестве сорбентов, катализаторов и химических сенсоров [2]. Сами по себе углеродные нанотрубки малоактивный материал, однако, их модификация существенно меняет свойства материала и расширяет возможности его применения.

Интерес ученых вызвала возможность покрытия УНТ атомами переходных металлов [3-4]. Предыдущие исследования показали, что только покрытия титаном и скандием получаются достаточно однородными, остальные переходные металлы сильно кластеризуются на поверхности нанотрубки. Для практического применения наиболее ценным является однородное покрытие, исходя из чего, представляет интерес рассмотрение возможности получения однородного покрытия атомами скандия и титана. Для чего необходимо выяснить является ли образующаяся неоднородность фундаментальным свойством или это связано с технологией процесса нанесения атомов на поверхность нанотрубки. Понимание формирования металлического покрытия поможет контролировать процесс его нанесения, в результате чего, изменением параметров процесса можно будет добиться его однородности. В связи с тем, что современные разработки исследователей позволяют получать УНТ с распределением диаметра порядка 0,1 нм, интересно рассмотреть возможность получения однородных покрытий на трубках определенного диаметра и хиральности.

Причинами кластеризации атомов на поверхности УНТ могут быть более сильное взаимодействие атомов между собой, чем с углеродной нанотрубкой, и низкие значения потенциальных барьеров перемещения атомов по поверхности НТ. Изучению второй причины и посвящается данная работа.

Было проведено исследование взаимодействия одиночных атомов скандия и титана с углеродными нанотрубками и возможность миграции данных атомов по поверхности УНТ. Для изучения влияния хиральности на передвижение атомов расчеты проводились для двух видов УНТ: zigzag (n, 0) и armchair (n, n), а для изучения влияния радиуса кривизны для каждого вида нанотрубок проводились аналогичные расчеты на серии трубок, отличающихся диаметром: серия трубок с хиральностями (6,6), (7,7), (8,8), (9,9), (10,10) для типа zigzag и (10,0), (11,0), (12,0), (13,0) для типа armchair.

Все расчёты проводились в рамках формализма функционала локальной плотности (DFT) с использованием пакета VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package). Для эффективного уменьшения количества базисных функций и увеличения скорости





расчетов в программе для всех атомов использовались псевдопотенциалы Вандербильта (Vanderbilt). Для нахождения переходного состояния и потенциальных барьеров при переходе атома металла по поверхности УНТ был применен метод упругой ленты (nudged elastic band).

Предварительно проводилась оптимизация геометрии систем, состоящих из углеродной нанотрубки и атома металла, помещенного в центре шестиугольника. Расстояния от атома металла до поверхности УНТ для случая со скандием принимают значения в интервале 2,22 – 2,28 Å для нанотрубок типа armchair и 2,16 – 2,19 Å для типа zigzag, для случая с титаном эти значения составляют 1,97 – 2,02 Å и 1,75 – 1,95 Å соответственно. Для полученных структур была рассчитана энергия взаимодействия атома металла с УНТ по формуле:

$$E_{int} = E_{all} - \sum E_i, (1)$$

где  $E_{int}$  – энергия взаимодействия атома металла с поверхностью УНТ,  $E_{all}$  – общая энергия, полученная из расчетов системы в целом,  $E_i$  – энергия каждого компонента системы. По полученным данным построены зависимости  $E_{int}$  атомов скандия и титана от радиуса нанотрубки для нанотрубок типа zigzag и armchair (рисунок 1). В полученной зависимости наблюдается периодичность, однако для более точного установления периодичности и причин ее возникновения необходимо провести расчеты для большего числа нанотрубок. Также из рисунка видно, что взаимодействие атома титана с поверхностью обоих типов нанотрубок сильнее, чем атома скандия. Наши значения хорошо согласуются со значениями, полученными для графена, которые составляют -1,7 и -2,1 эВ для скандия и титана соответственно [5].

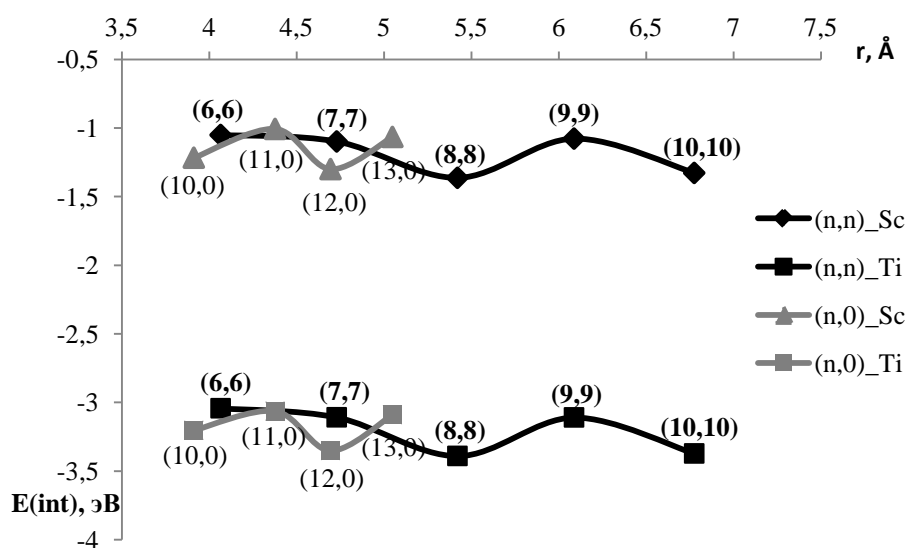


Рисунок 1. Зависимость энергии взаимодействия атомов скандия и титана от радиуса нанотрубки для нанотрубок типа zigzag и armchair

На следующем этапе исследования рассматривали переход атома металла по поверхности УНТ из центра одного шестиугольника в центр другого. Причем возможны два пути такого перехода для каждого типа нанотрубок (рисунок 2). Для каждого пути были рассчитаны барьеры переходов и по полученным данным построены зависимости, представленные на рисунках 3 и 4. Расчеты показывают низкие барьеры миграции как для атома титана, так и для атома скандия, что говорит о возможности их перемещения по поверхности УНТ. С увеличением радиуса трубок значения энергий активации стремятся к значениям для графена, которые составляют

0,6 и 0,5 эВ соответственно [5]. При сопоставлении барьеров перехода с энергиями взаимодействия данных атомов с углеродной нанотрубкой, видно, что уменьшение барьеров для ряда нанотрубок происходит из-за уменьшения энергии взаимодействия атомов металлов для них.

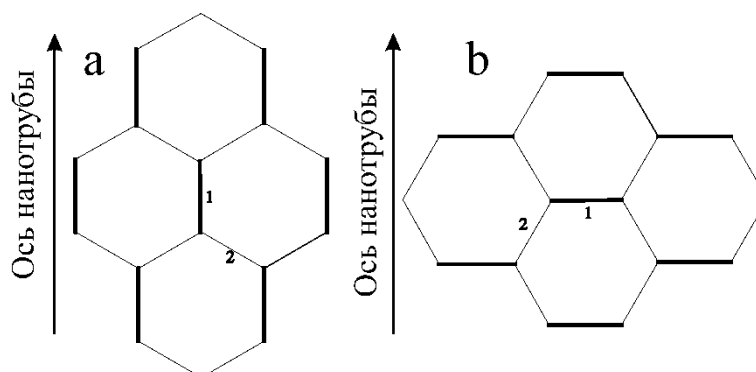


Рисунок 2. Положение неэквивалентных связей C-C в углеродных нанотрубках

а – труба (n,0): 1 – аксиальная связь (I), 2 – неаксиальная связь (II); б – труба (n,n): 1 – связь перпендикулярная аксиальному направлению (I), 2 – связь неперпендикулярная аксиальному направлению (II).

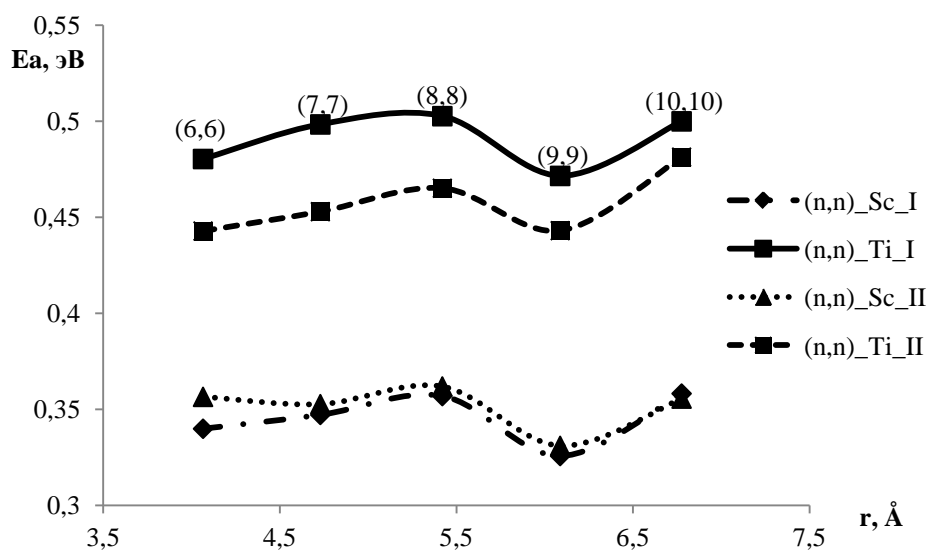


Рисунок 3. Зависимость энергии активации перехода атомов скандия и титана по поверхности УНТ от радиуса нанотрубки для типа artchair

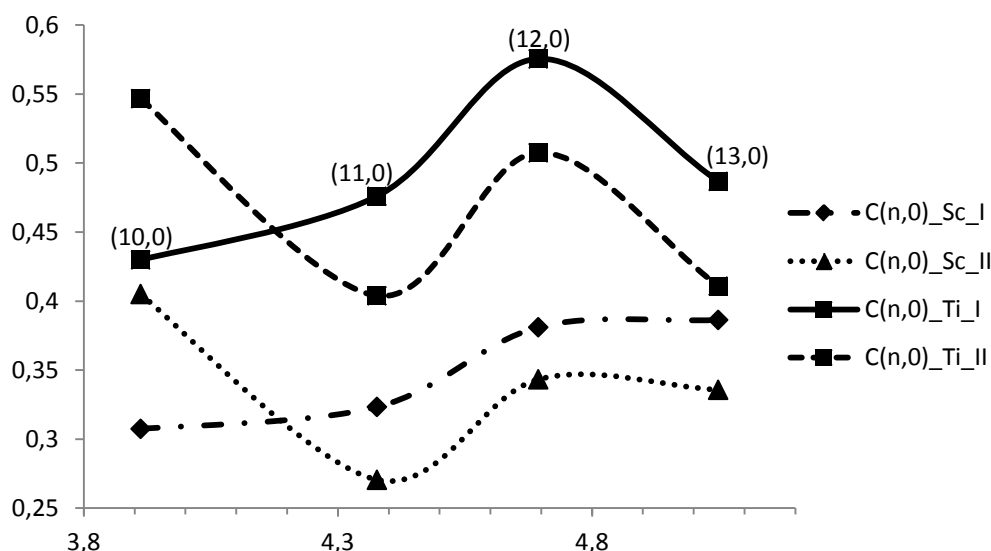


Рисунок 4. Зависимость энергии активации перехода атомов скандия и титана по поверхности УНТ от радиуса нанотрубки для типа zigzag

В работе было исследовано взаимодействие углеродных нанотрубок типа zigzag и armchair с атомами скандия и титана. Предполагается периодический характер зависимости энергии взаимодействия атомов металлов от радиуса нанотрубки и, как следствие, такой же зависимости энергии активации. Однако для более точного установления периодичности и причин ее возникновения необходимо провести расчеты для большего числа нанотрубок. Взаимодействие атомов титана с УНТ сильнее, чем атомов скандия. Барьеры миграции атомов по поверхности низкие, что говорит о возможности их передвижения.

Авторы выражают благодарность Институту компьютерного моделирования СО РАН, Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН, а также компьютерному центру Сибирского федерального университета за предоставление возможности использования вычислительных кластеров, на которых и были произведены расчеты.

#### Список публикаций

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien et al., Nature, v. 318, p.162 (1985).
- [2] Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. – Москва. – 2006. – 293 С
- [3] Zhang Y., Dai H.// Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. № 19. P. 3 0 1 5 .
- [4] hang Y., Franklin N.W., Chen R.J., Dai H.// Chem. Phys. Lett. 2000. V. 331. № 1. P. 35.
- [5] O.Yazyev, Metal adatoms on graphene and hexagonal boron nitride: Towards the rational design of self-assembly templates, 2010



**ЭНТЕРОСОРБЕТЫ ИЗ КОРЫ БЕРЕЗЫ С НАНЕСЕННЫМ БЕТУЛИНОМ****Толстых Е.В.,****научный руководитель д-р хим. наук Кузнецова С.А.***Сибирский федеральный университет*

На предприятиях, осуществляющих деревообработку, производство фанеры и древесного угля, образуется значительное количество отходов березовой коры, которая является источником ценных веществ. Березовая кора состоит из внешнего слоя (бересты) и внутреннего слоя (луба), имеющие различный химический состав, причем экстрактивные вещества находят все большее применение. Основным компонентом экстракта бересты березы является тритерпеновый спирт – бетулин, который является биологически активным веществом, обладающий широким спектром фармакологической активности. Пористая структура луба и коры березы может служить основой для получения энтеросорбентов [1-2].

Энтеросорбенты - это препараты, эффективно связывающие в желудочно-кишечном тракте эндогенные и экзогенные соединения, надмолекулярные структуры и клетки с целью лечения или профилактики болезней. Одним из известных энтеросорбентов является полифепан [3]. Основным сырьем для его получения является гидролизный лигнин, однако из-за сокращения гидролизных производств уменьшается сырьевая база для его получения. Аналоги полифепана могут быть получены и из других видов сырья растительного происхождения, в частности из твердых остатков экстракционной переработки растительного сырья. Удаление экстрактивных веществ, находящихся в порах растительного сырья, способствует формированию развитой пористой структуры в твердом остатке экстракции, которая состоит из макро, мезо и микропор. Благодаря наличию пор сорбенты способны поглощать (адсорбировать) различные органические и неорганические вещества.

Традиционные методы получения углеродных сорбентов из растительного сырья являются энергозатратными, поскольку включают стадии его пиролиза и активации при повышенных температурах (600-800°C). При этом выход сорбента составляет менее 20% от массы исходного материала. Использование для получения сорбентов пористых твердых остатков экстракционной переработки растительного сырья позволяет исключить стадии высокотемпературной обработки и избежать значительных потерь исходного материала. Вследствие этого себестоимость такого рода сорбента из растительных отходов будет значительно ниже, чем производимых термической переработкой качественных видов сырья (например березовой древесины).

В ИХХТ СО РАН разработаны способы получения энтеросорбентов из коры и луба березы, не уступающие по своим свойствам полифепану [4].

Поэтому поиск дополнительных источников сырья для получения природных энтеросорбентов остается актуальной задачей.

В связи с этим целью настоящей работы являлось получение энтеросорбента из луба и коры березы с нанесенным бетулином исследование его сорбционной активности.

***Экспериментальная часть***

В качестве исходного сырья использовали кору березы повислой, отобранную в окрестностях Красноярска. Кору и отделенный от нее луб сушили при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния, измельчали на дезинтеграторе и отсеивали



рабочую фракцию луба и коры от 1 мм до 2 мм. Содержание лигнина в сорбентах из коры березы составляет от 20 до 28%, а в полифепане – не ниже 77% [1].

Приготовление энтеросорбентов осуществляли обработкой луба (коры) 1% раствором гидроксида натрия, как экстрагентом, наиболее полно извлекающего вещества фенольной природы, при температуре обработки – 80° С, продолжительности – 1 ч, гидромодуле щелочь : луб (кора) = 7 : 1. Оставшуюся щелочь нейтрализовали 0,1% HCl, затем луб (кору) березы промывали водой до нейтральной реакции промывных вод. Полученный энтеросорбент сушили при температуре 105°С.

Для усиления фармакологической активности на полученный сорбент из луба и коры березы дополнительно нанесли бетулин. Сорбент пропитали 1% спиртовым (этанольным) раствором бетулина. Пропитку сорбента спиртовым раствором бетулина проводили небольшими порциями, тщательно перемешивая. Далее пропитанный сорбент выдерживали в течении суток в закрытой посуде при комнатной температуре, затем сушили на воздухе до воздушно-сухого состояния, после чего при температуре 120°С в течении 3 часов.

Сорбционные свойства проверяли по способности сорбента поглощать вещества-маркеры: метиленовый синий и йод. Метиленовый синий моделирует класс средномолекулярных токсикантов (креатин, мочева кислота, барбитураты и другие с молекулярной массой до 500 а.е.м.). Молекулы метиленового синего адсорбируются на поверхности мезопор сорбента, размер которых 2-50 нм. Поскольку молекулы йода имеют небольшой размер, то они адсорбируются на поверхности микропор сорбента [5]. Сорбционную активность по йоду образцов определяли по ГОСТу 6217-74. Определение сорбции метиленового синего проводили согласно ТУ-6-09-29-76. В качестве образцов сравнения был выбран энтеросорбент «Полифепан» Иркутского института химии СО РАН (Иркутск).

#### **Обсуждение результатов**

Выход энтеросорбента из луба березы, после обработки 1% щелочью составил 88 % от массы исходного луба, а из коры березы, составил 66 % от массы исходной коры.

В таблице 1 представлены данные по сорбционной активности энтеросорбентов из луба, коры, и образцов пропитанных спиртовым раствором бетулина.

Таблица – 1. Определение сорбционной емкости сорбентов из луба, коры и сорбента с нанесенным на него бетулином

Образец	$A_{I_2}, \%$	$A_{m/c}, \text{мг/г}$
Сорбент из луба березы	9,34	64,36
Сорбент из коры березы	10,38	52,93
Сорбент из луба березы, с нанесенным на него бетулином	10,33	62,84
Сорбент из коры березы, с нанесенным на него бетулином	13,83	41,37
Полифепан	31,87	53,37



Представленные в таблице результаты говорят о том, что энтеросорбенты, полученные из луба березовой коры, превосходят промышленный энтеросорбент (полифепан) по способности адсорбировать метиленовый синий, но уступают в сорбционной емкости по йоду. Наибольшую активность в сорбции метиленового синего, равную 64,36 мг/г, показал энтеросорбент, полученный из луба коры березы.

Энтеросорбент из коры березы и обработанный бетулином уступает в сорбционной активности по метиленовому синему образцам из луба и полифепана, но показывает более высокие значения по йоду в сравнении с сорбентом из луба. Энтеросорбенты, пропитанные спиртовым раствором бетулина и без него не показали значительных различий между собой. Энтеросорбент из коры березы, пропитанный бетулином показал наименьшую сорбционную активность по метиленовому синему, что говорит о том, что молекулы бетулина сорбировались на поверхности мезопориследовательно количество свободных пор уменьшилось. Как известно из литературы, отличие в способности образцов из луба и полифепана адсорбировать йод и метиленовый синий может быть следствием различного соотношения микро- и мезопор в этих сорбентах. Более объемная молекула метиленового синего не может проникать в узкие микропоры, доступные для небольшой молекулы йода [5]. Следовательно луб из коры березы имеет более развитую мезопористую структуру, чем полифепан. По этой причине энтеросорбенты из луба должны обладать более высокой по сравнению с полифепаном способностью поглощать бактерии и крупные органические молекулы. Усиленные бетулином энтеросорбенты из коры и луба березы будут обладать не только сорбционными, но и лечебными свойствами, что планируется проверить в последующих испытаниях на цыплятах.

#### Список литературы

1. Кузнецова, С.А. Получение дубильных веществ, красителей и энтеросорбентов из луба березовой коры/ С.А. Кузнецова, В.А. Левданский, Б.Н. Кузнецов, М.Л. Щипко, Т.В. Рязанова, Н.М. Ковальчук// Химия в интересах устойчивого развития.-2005.-№13.-С.401-409.
2. Кислицын А. Н. Экстрактивные вещества бересты: выделение, состав, применение. Обзор // Химия древесины.-1994. - № 3. - С. 3-28.
3. Бабкин, В.А. Медицинские препараты из отходов гидролизного производства / В.А. Бабкин, В.П. Леванова, Е.В. Исаева // Химия в интересах устойчивого развития. – 1994. – Т.2, №2-3. – С. 559-551.
4. Патент РФ № 2009105591/15, 17.02.2009. Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н., Ковальчук Н.М., Скворцова Г.П. Энтеросорбент// Патент России № 2389498. 2010. Бюл. № 14.
5. Морозова, А.А. О роли микро- и мезопор волокнистых активных углей в сорбции веществ-маркеров из водных сред / А.А. Морозова, Л.К. Лыга, И.Н. Ермоленко // Журнал прикладной химии. – 1989. – №12. – С. 2777-2781.



## АНИОНООБМЕННЫЙ СИНТЕЗ ФЕРРИТА МЕДИ (II) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНИОНИТА АВ-17-8

Трофимова Т. В.,

научный руководитель канд. хим. наук Сайкова С. В.

*Сибирский федеральный университет*

Феррит меди ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) - один из наиболее востребованных магнитных материалов. Интерес к ферритам возрос в связи с широким использованием этих соединений для создания высокоплотных носителей информации, ферромагнитных жидкостей, катализаторов, средств доставки медицинских препаратов, магнитной сепарации, магнитно – резонансной томографии, газовых датчиков, в различных приборах СВЧ, в коммутирующих устройствах [1]. Наиболее широкое применение среди других магнитомягких материалов ферриты и изделия из них нашли в радиоэлектронике и вычислительной технике [2].

Основными методами получения феррита меди являются твердофазный, механохимический, золь – гель – синтез и метод соосаждения из водных растворов. Главными недостатками твердофазного метода является продолжительное измельчение порошков и многостадийная термообработка при высоких температурах. Процесс золь – гель синтеза долгий из-за перехода от коллоидного раствора (золя) к коллоидному осадку (гелю). В методе соосаждения контакт веществ и образование соединений происходит уже на стадии осаждения, однако продукт синтеза загрязнен частицами осадителя [3].

Целью данной работы является подбор оптимальных условий синтеза феррита меди методом анионообменного осаждения из раствора смеси солей железа (III) и меди (II) с помощью сильноосновного анионита АВ-17-8 в ОН-форме и изучение состава, структуры и свойств образующегося продукта.

Метод анионообменного осаждения позволяет осуществлять процесс в стационарных условиях и получать продукты, содержащие однородные частицы, которые, к тому же, не содержат примесей катионов осадителя и анионов исходной соли и, следовательно, не требуют многократных операций промывки и очистки осадка. Также этот способ синтеза исключает использование дорогостоящего оборудования, большую трудоемкость и продолжительность синтеза.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован гелевый сильноосновной анионит АВ-17-8 в ОН-форме с размером зерна 0,25-0,5 мм, имеющий высокий доннановский потенциал, препятствующий проникновению катионов в фазу сорбента. Исходный анионит в Cl – форме обрабатывается 1М NaOH в течение 1 ч, затем 5-6 раз 2М NaOH также по 1 ч. Последняя порция выдерживается в течение суток. После чего промывается водой до pH=6-7. Анионит высушивается при температуре 60 °С и определяли его полную обменную ёмкость по 0,1 М HCl (ПОЕ 2,28 ммоль<sup>-</sup>экв г<sup>-1</sup>).

Двухступенчатая методика синтеза: 20 г набухшего в воде анионита приводили в контакт с 16,7 мл 0,25 М  $\text{CuCl}_2$  в течение 15 мин, затем в систему добавляли 33,3 мл 0,25 М раствора  $\text{FeCl}_3$ , синтез проводили при 60 °С; затем 3 ч перемешивали на шейкере со скоростью 120 мин<sup>-1</sup>. После чего анионит отделяли, пропуская смесь через сито с диаметром отверстий 0,16 мм. Для отделения осадков проводили центрифугирование. Полученные осадки высушивали при 80 °С в сушильном шкафу и прокаливали при температуре 950 °С в течение 3 ч.



Одноступенчатая методика синтеза: 20 г набухшего в воде анионита приводили в контакт с раствором смеси солей (16,6 мл 0,25 М  $\text{CuA}_2$  и 33,4 мл 0,25 М  $\text{FeA}_3$  (где  $\text{A}=\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $1/2 \text{SO}_4^{2-}$ )), содержащим также 5 мл 0,25 М раствора  $\text{KSCN}$  или  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , и 3 ч перемешивали на шейкере со скоростью  $120 \text{ мин}^{-1}$  при  $23^\circ\text{C}$ . После чего анионит отделяли, пропуская смесь через сито с диаметром отверстий 0,16 мм. Для отделения осадков проводили центрифугирование. Полученные осадки высушивали при  $80^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу и прокаливали при температуре  $950^\circ\text{C}$  в течение 3 ч.

Концентрации меди (II) и железа (III) в растворах определяли с помощью комплексометрического титрования и методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Структуру полученных образцов идентифицировали, используя рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН-3,  $\text{CuK}\alpha$  излучение), а также СЭМ (Hitachi TM-1000).

С целью определения времени полного осаждения гидроксидов меди (II) и железа (III) исследовали изменение электропроводности системы соль меди (железа) – анионит со временем (кондуктометр АНИОН 4120). В одном случае в контакт с 16 мл 0,25 М  $\text{CuCl}_2$  приводили 5,5 г набухшего в воде анионита; в другом случае в контакт с 16,7 г ионита приводили 34 мл 0,24 М  $\text{FeCl}_3$ . В растворы опускали электроды кондуктометра и снимали показания прибора сначала каждую 1 мин, затем через 5 мин до установления постоянного значения электропроводности (в течение 40-90 мин).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе анионообменного осаждения анионы раствора ( $\text{Cl}^-$ ) переходят в фазу анионита, замещаясь на  $\text{OH}^-$ -ионы сорбента, а катионы  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ) связываются в гидроксид, что приводит к снижению электропроводности раствора (уравнение 1). Таким образом, по уменьшению электропроводности можно определять степень протекания реакции осаждения.



Было установлено, что для полного осаждения меди и железа требуется разное время. Так, железо осаждается за 5 мин, а для осаждения меди требуется 15 мин. Рассчитанное значение  $\text{pH}$  начала осаждения меди при использованной для синтеза концентрации ионов металла равно 5,7, а в ходе синтеза достигается  $\text{pH}=7,0$  ( $\text{PP}(\text{Cu(OH)}_2) = 2,2 \cdot 10^{-20}$ ). В то же время,  $\text{pH}$  начала осаждения железа около 2 ( $\text{PP}(\text{Fe(OH)}_3) = 6,3 \cdot 10^{-38}$ ), т. е. железо осаждается раньше и полнее меди.

Исходя из того, что скорости реакции и  $\text{pH}$  осаждения меди (II) и железа (III) отличаются, была использована двухступенчатая методика осаждения ионов, когда вначале ионит на 15 мин приводится в контакт с раствором меди, а затем в систему добавляется раствор соли железа. Результаты синтеза приведены в таблице 1 (опыт 1). Видно, что в условиях опыта 1 получен прекурсор, в котором молярное отношение  $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  (0,42) близко к стехиометрии (0,5), однако, по данным РФА (рисунок 1), полученный после прокаливания продукт, кроме основной фазы феррита меди содержит гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Вероятно, наличие гематита в продукте можно объяснить снижением активности медной фазы прекурсора, которая в результате быстро идущего процесса дегидратации  $\text{Cu(OH)}_2$  представлена гораздо менее активным  $\text{CuO}$ . Таким образом, двухступенчатое осаждение не приводит к необходимому результату.

В дальнейших экспериментах проводили одноступенчатое осаждение железа и меди. С целью снижения скорости осаждения железа активность ионов  $\text{Fe}^{3+}$  уменьшали путем введения лигандов (11 мол. % по отношению к сумме металлов), которые образуют комплексы средней силы с железом (III).





Таблица 1. Условия и результаты анионообменного синтеза феррита меди

№ оп.	Исходные соли	n(Cu), ммоль	n(Fe), ммоль	n(SCN <sup>-</sup> ), ммоль	n(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> ), ммоль	Элементный анализ прекурсора		Состав продуктов по данным РФА (рисунок 1)
						Молярное отношение Cu <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	Анион соли	
1	CuCl <sub>2</sub> + FeCl <sub>3</sub>	4,1	8,3	-	-	0,42	отс.	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3,8	7,6	1,2	-	0,38	отс.	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3,77	7,66	-	1,2	0,46	отс.	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
4	CuCl <sub>2</sub> + FeCl <sub>3</sub>	3,97	7,88	-	1,2	0,46	отс.	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

В опыте 2 использовали роданид калия, результаты синтеза представлены в таблице 1. Железо образует с роданид-ионами ряд комплексов различного заряда ( $K_1(Fe(SCN)^{2+})=9,3 \cdot 10^{-4}$ ,  $K_2([Fe(SCN)_2]^+)=4,7 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_3([Fe(SCN)_3])=2,3 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_4([Fe(SCN)_4]^-)=3,0 \cdot 10^{-5}$  [4]), из которых наиболее устойчивым является незаряженный  $[Fe(SCN)_3]$ ; устойчивость комплексов меди с  $SCN^-$  мала. При указанных концентрациях лиганда в растворе должны преобладать положительно заряженные и нейтральные комплексы железа, однако, как показали наши исследования, около 30 % железа перешли в фазу анионита, возможно в результате молекулярной сорбции нейтрального комплекса. Т.о. соотношение  $Cu^{2+}/Fe^{3+}$  в присутствии роданида калия не соответствует стехиометрическому, кроме того, по данными РФА (рисунок 1 (3)), в продукте, кроме  $CuFe_2O_4$  присутствует фаза  $Fe_2O_3$ .

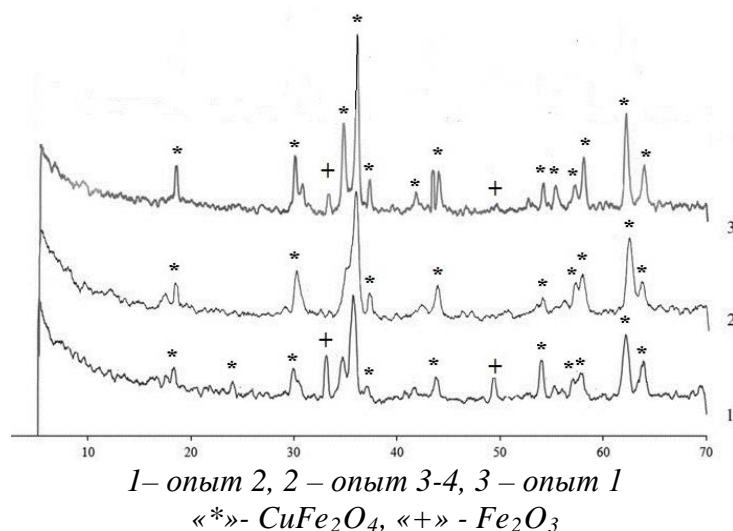


Рисунок 1. Рентгенограммы образцов 1-4 (таблица 1)

В опытах 3-5 осаждение вели из хлоридов или нитратов меди и железа в присутствии тартрата калия. Железо образует с тартрат-ионами ряд комплексов

( $K_1=3,2 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_2=1,4 \cdot 10^{-12}$  [4]); при данном значении рН, в соответствии с диаграммой распределения в прекурсор железо образует смешанный комплекс  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{Tart})^-]$ , но в фазе анионита молярная доля металла не превышает 3 %. Образец, полученный из нитратных солей, имеет дифракционные пики соответствующие чистой фазе  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (рисунок 1 (2)). Образец, полученный из хлоридных солей, также содержит чистую фазу феррита. По данным СЭМ (рисунок 2а), частицы, полученные в опыте 4, имеют октаэдрическую форму и размеры около 1 мкм.

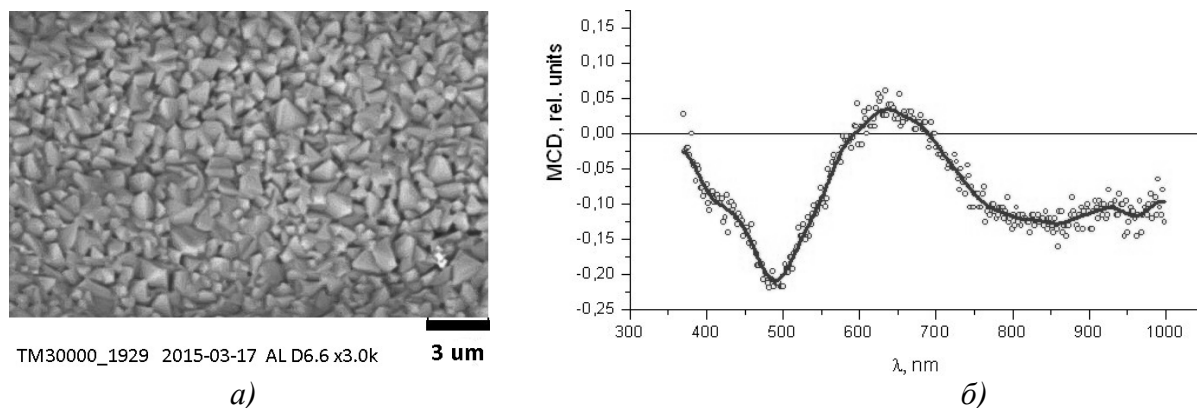


Рисунок 2. Микрофотографии частиц образца 4 (а); Спектр МКД образца 3 (б)

Получены спектры магнитного кругового дихроизма (МКД) образца 3 (рисунок 2б). Для феррита меди эти свойства особенно важны в связи с его широким применением в качестве магнитного материала.

Полученные результаты подтверждают наличие ферромагнитно-упорядоченной фазы в порошках. Характер кривой типичен для феррита меди и согласуется с литературными данными [5].

Итак, в ходе проделанной работы было установлено влияние различных факторов (методика осаждения, природа лиганда) на анионообменный синтез феррита меди и определены следующие оптимальные условия получения продукта: совместное осаждение гидроксидов меди (II) и железа (III) с помощью сильноосновного анионита АВ-17-8 при температуре 23 °С в присутствии тартрата натрия. По результатам анализа, приведенным в таблице 1 видно, что тип аниона исходных солей меди (II) и железа (III) не оказывает существенного влияния на молярное отношение  $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  и состав продукта.

### Список литературы

1. Ильин, А.А. Механохимический синтез и каталитические свойства феррита меди / А.А. Ильин, А.П. Ильин, Н.Н. Смирнов, М.В. Орлова, Н.Е. Гордина // Химия и химическая технология - 2010. - Т.53. - №5. - С. 86-90.
2. Кузнецов, М.В. Синтез наночастиц феррита меди / М.В. Кузнецов, Ю.Г. Морозов // Неорганические материалы. – 2013.- №6. - С. 647-657.
3. Synthesis and characterization of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles / S.S. Chauhan, C. Ojha, A.K. Shrivastava // International Journal of Theoretical and Applied Sciences - 2009. - №1. - P. 9-11.
4. Лурье, А.А. Справочник по аналитической химии / А.А. Лурье. – М.: Химия, 1971. - 454с.
5. Faraday effect in cubic and tetragonal copper ferrite  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  films—Comparative studies / M. Kucera, V. Kolinsky // Journal of Magnetism and Magnetic Materials - 2007. - №1. - P. 688-692.

## ОНТОГЕНЕТИЧЕСКАЯ И ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА ЦЕНОПОПУЛЯЦИИ *ASTRAGALUS IONAE* PALIBIN

Тюкпиекова К. С.,

научный руководитель канд. биол. наук Леонова Т. В.

Хакасский государственный университет им. Н. Ф. Катанова

Исследование онтогенетической структуры показывает соотношение онтогенетических групп и дает представление об общем жизненном состоянии ценопопуляции, и ее способности к самовоспроизведению [1]. Пространственная структура дает представление об изменении численности и онтогенетического состава популяции во времени.

В настоящее время популяционные исследования становятся незаменимыми при решении практических задач охраны редких и хозяйственно ценных видов растений, а так же при рациональном использовании и восстановлении естественных и создании искусственных сообществ [2].

*Astragalus ionae* Palibin (Астрагал Ионы) является Южно – сибирским эндемиком, занесен в Красную книгу Республики Хакасия (2012), где виду присвоен статус 2 – сокращающийся в численности вид [3].

Цель исследования: проанализировать пространственную и онтогенетическую структуру ценопопуляции *Astragalus ionae*, для определения устойчивости ценопопуляции.

Объектом исследования явилась ценопопуляция *Astragalus ionae*, описаная на территории Минусинской котловины в Чулымо – Енисейской впадине на участке «Подзаплоты» ГПЗ «Хакасский» (Орджоникизевский район). Материал был собран в вегетационный период 2014 года в составе разнотравно – мятликовой настоящей каменистой степи.

Онтогенетических состояния у особей выделяли используя методические принципы, изложенные в работах А.А Уранова (1975). Для изучения онтогенетической структуры ценопопуляции, была заложена трансекта длиной 16 м, шириной 1 м, которая разбивалась на 16 площадок, размер одной площадки составил 1 м<sup>2</sup>. На каждой площадке все особи данного вида маркировались, определялись их онтогенетические состояния. Пространственное размещение особей в ценопопуляции определялось по методике Н. М. Григорьевой (1977).

*Astragalus ionae* – неподвижный полукустарничек с моноподиольно нарастающими скелетными осями и пазушными цветonosами.

Изученая ценопопуляция *Astragalus ionae* нормальная, неполночленная отсутствуют особи виргинильного, субсенильного и сенильного онтогенетических состояний.

Онтогенетический спектр исследованной ценопопуляции бимодальный, наблюдается два подъема: первый подъем наблюдается на особях прегенеративной фракции, а именно на ювенильных особях (j), второй подъем на особях зрелого онтогенетического состояния (g<sub>2</sub>). Наличие максимума на особях зрелого онтогенетического состояния обусловлено наибольшей продолжительностью этого периода онтогенеза (рис. 1.). Единичная встречаемость имматурного (im) и отсутствие виргинильного (v) онтогенетических состояний обусловлено слабой выживаемостью особей.



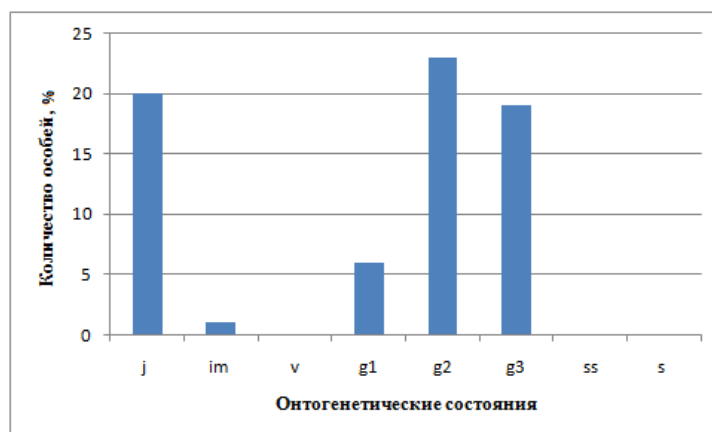


Рис. 1. Онтогенетическая структура ценопопуляции *Astragalus ionae*

Примечание: по оси x – онтогенетические состояния: j – ювенильное; im – имматурное; g<sub>1</sub> – молодое генеративное; g<sub>2</sub> – средневозрастное генеративное; g<sub>3</sub> – старое генеративное, по оси y – количество особей, %.

По Л. Б. Заугольной (1994) [5] характерным онтогенетическим спектром для полукустарничков является бимодальный. Исследуемая ценопопуляция соответствует характерному онтогенетическому спектру, что характеризует устойчивость ценопопуляции.

При изучении пространственной структуры ценопопуляции *Astragalus ionae* было выделено два типа скопления случайное и групповое (рис. 2). При случайном типе скопления положение каждой особи не зависит от положения других особей. При групповом скоплении особи в пространстве распределены группами. Групповые скопления чаще всего представлены ювенильными, средневозрастными генеративными и старыми генеративными онтогенетическими состояниями. Случайное скопление представлено такими онтогенетическими состояниями как: молодые генеративные, средневозрастные генеративные и старые генеративные онтогенетические состояния. Образование случайного типа скопления связано с семенным размножением вида.

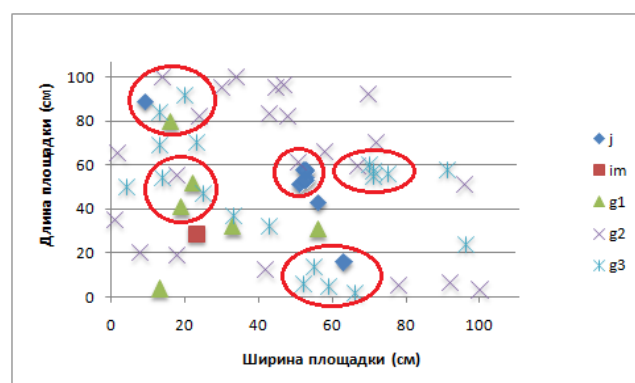


Рис. 2. Пространственное размещение особей *Astragalus ionae*

Примечание: обозначения онтогенетических состояний представлены выше в рис.1

Типы скопления в ценопопуляции по демографической структуре являются неполночленными.

Таким образом, исследуемая ценопопуляция *Astragalus ionae* нормальная, неполночленная. Онтогенетический спектр бимодальный, соответствует характерному, ценопопуляция устойчивая. Пространственная структура ценопопуляции представлена двумя типами скопления: случайными и групповыми. Преобладает случайный тип скопления, что обусловлено семенным размножением вида.

#### Список литературы

1. Смирнова О. В., Заугольнова Л. Б. Ценопопуляции растений (основные понятия и структура). М: Наука, 1976. 217 с.
2. Уранов А. А., Заугольнова Л. Б., Смирнова О. В. Ценопопуляции растений (развитие и взаимоотношения). М: Наука, 1977. 7 с.
3. Красная книга Республики Хакасия: Редкие и исчезающие виды растений и грибов / Е.С. Анкипович, Д. Н. Шауло, В. Н. Седельникова и др. – 2е издание., переработ. и доп. - Новосибирск: Наука, 2012. 288 с.
4. Заугольнова Л. Б., Жукова Л. А., Комаров А. С. Ценопопуляции растений (очерки популяционной биологии). М: Наука, 1988. 184 с.
5. Заугольнова Л. Б., Структура популяций семенных растений и проблемы их мониторинга: Автореф. дис. ... д-ра биол. наук. СПб., 1994. 70 с.



## ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИРИДИЯ В ВИДЕ СУЛЬФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ.

Карпов А.Н., Щеглова Н.В.

научный руководитель канд. хим. наук Щеглова Н.В.

Сибирский Федеральный Университет

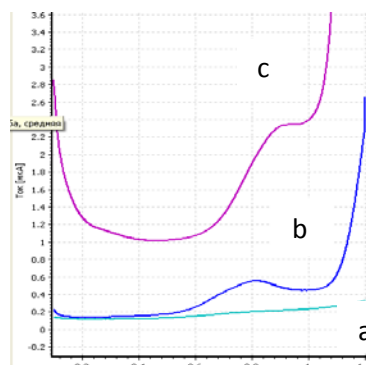
Целью данной работы является исследование возможности инверсионно-вольтамперометрического определения иридия в растворах его сульфатных комплексов.

В настоящее время уровень развития науки и техники выдвигает задачу определения малых количеств веществ во все более сложных объектах, поэтому требования, предъявляемые к методам анализа следовых количеств веществ, постоянно повышаются. Также подавляющее большинство существующих методов определения иридия применимо только к растворам, содержащим его хлоридные комплексы. Однако в технологической практике и во многих схемах анализа часто приходится иметь дело с растворами сульфатных или гидроксидных комплексов иридия, перевод которых в хлоридные бывает длительным и трудоемким.

В работе использовали компьютеризированный анализатор ТА-4 ООО «НПП ТОМЪАНАЛИТ» с использованием углеродсодержащих электродов. Определили параметры вольтамперометрического определения металлов - природа фонового электролита, потенциал и время электрохимического накопления определяемого элемента на рабочем электроде.

Пригодным фоновым электролитом является концентрированная муравьиная кислота. Пример вольтамперограммы представлен на рисунке 1.

Максимум кривой анодного растворения иридия находится при потенциале 0,80В.



а – вольтамперограмма фона; b – вольтамперограмма пробы;  
с – вольтамперограмма пробы с добавкой;  $C_{Ir} = 2,50$  мг/л; фон - НСООН;  
 $E_{нак} = -0,8$  В;  $t_{нак} = 80$  с

Рисунок 1 - Экспериментальные вольтамперограммы определения иридия из раствора его сульфатного комплекса

Изменяя потенциал накопления в диапазоне от -0,600 до -0,800 В, установили оптимальное значение для электровосстановления иридия на электродах. Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Данные влияния потенциала накопления на точность вольтамперометрического определения иридия.

Определяемый металл (E <sub>раст</sub> , В)	Введено, мг/л	Потенциал накопления, В	Найдено, мг/л	Относительное стандартное отклонение, Sr
Ir (0,80)	0,100	-0,600	0,093±0,006	0,024
		-0,700	0,091±0,008	0,033
		<b>-0,800</b>	<b>0,101±0,001</b>	<b>0,004</b>

Из полученных данных видно, что наименьшая ошибка определения наблюдается при потенциале накопления -0,800 В, в результате чего был выбран в качестве потенциала накопления.

Время накопления варьировали от 80 до 300 секунд. Полученные данные зависимости вольтамперометрического определения иридия от изменения времени накопления металлов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние времени накопления металлов на эффективность их определения

Определяемый металл (E <sub>раст</sub> , В)	Введено, мг/л	Найдено, мг/л				
		t=80 с	t=150 с	t=200 с	t=250 с	t=300 с
Ir (0,80)	0,001	0	0	0,0007	<b>0,001</b>	0,001
	0,100	0,068	0,086	0,097	<b>0,107</b>	0,121
	0,500	0,458	0,472	<b>0,507</b>	0,535	0,597
	1,000	0,925	0,975	<b>0,998</b>	1,087	1,198

Из полученных данных видно, что оптимальное время накопления металлов составляет 250 с для растворов с концентрацией меньше 0,1 мг/л; 200 с – для растворов с концентрацией выше 0,1 мг/л.

Данные определения иридия представлены в таблице 3.

Введено Ir, мг/л	Найдено, мг/л	Относительное стандартное отклонение, Sr
0,001	0,001	0,007
0,100	0,10±0,01	0,050
0,500	0,51±0,03	0,010
1,000	1,08±0,01	0,001

1. Показана возможность прямого определения иридия в растворах сульфатных комплексов методом инверсионной вольтамперометрии с использованием в качестве индикаторного углеродсодержащего электрода в диапазоне концентраций 0,001 – 1,0 мг/л.

2. Исследована серия фоновых электролитов, из которых универсальным фоновым электролитом для определения иридия является концентрированная муравьиная кислота; оптимальное время накопления иридия при 250 с для растворов с концентрацией меньше 0,10 мг/л; 200 с – для растворов с концентрацией выше 0,10 мг/л; выбрана величина потенциала накопления: -0,800 В.



## Список литературы

1. Буслаева, Т.М. Платиновые металлы и их роль в современном обществе / Т.М. Буслаева. – М.: Химия, 1999. – 327 с.
2. Карапетьянц, М.Х. Общая и неорганическая химия / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. - М.: Химия, 1981. – 632 с.
3. . Выдра, Ф. Инверсионная вольтамперометрия / Ф. Выдра, Э. Юлакова, К. Штулик - М.: Мир, 1980. - 278с.
4. Гинсбург, С.И. Химия платиновых металлов в процессах серноокислой переработки сырья/С.И. Гинсбург, Ю.С. Шориков, А.М, Орлов. – М.: Цветметинформация, 1979. – 48 с.
5. Езерская, Н.А. Вольтамперометрическое определение платиновых металлов // Журн. аналит. химии. - 1981. - №4. - С. 675.





## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АНТОЦИАНОВОГО СОСТАВА ПЛОДОВ РЯБИНЫ ЧЕРНОПЛОДНОЙ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ

Хмарская Н.Е., Полина С.А.,

научный руководитель д-р хим. наук, профессор Ефремов А. А.

*Сибирский федеральный университет*

Черноплодная рябина (*Aronia melanocarpa*) – растение семейства розоцветных, плоды которой используют в пищевых и медицинских целях.

Родина растения – Северная Америка. Рябина черноплодная широко культивируется в Российской Федерации, в особенности, в Ленинградской области, Алтайском крае, на Урале, Сахалине и в других регионах.

В плодах аронии обнаружены сахара (до 10%), яблочная и другие органические кислоты (до 1,3%), пектиды (до 0,75%) и дубильные вещества (до 0,6%). Суммарное содержание антоциановых пигментов в зрелых плодах доходит до 6,4 % [1].

Антоцианы – это натуральные растительные красящие вещества. Антоцианы являются антиоксидантами, широко используются в пищевой, медицинской, фармакологической, косметической промышленности [2].

Исходя из всего выше сказанного, представляет интерес исследовать и сравнить антоциановый состав рябины черноплодной произрастающей в трех районах Красноярского края (Енисейского, Шушенского, Ачинского), подобрать оптимальные условия экстрагирования из сырья.

Для анализа были получены спиртовые экстракты свежемороженых ягод рябины черноплодной, собранной в трех районах Красноярского края, с наименьшим гидромодулем 1:30. Пятнадцать из них настаивали при комнатной температуре в течение 15, 30, 45, 60, 90 минут в 40% этаноле с добавлением 1% HCl. Получив для одной из трех ягод экстракты нагреванием на кипящей водяной бане в течение 15, 30, 45, 60 и 90 минут с гидромодулем 1:30, при концентрации этилового спирта 40%, 60% и 95% установили, что максимальное извлечение антоцианов достигается при экстракции на кипящей водяной бане в течение 15 минут. Поэтому для двух других ягод экстракция нагреванием на кипящей водной бане проводилась только в течение 15 минут.

Спиртовые экстракты плодов рябины черноплодной по отдельности хроматографировали на жидкостном хроматографе Agilent 1200 при следующих условиях: колонка Luna 5u C18(2) 100A (250x4,6mm5 мкм); температура термостата - 25°C; длина волны детектирования – 543 нм; подвижная фаза: ацетонитрил; 1% раствор фосфорной кислоты в воде; режим элюирования градиентный. Сбор данных, обработку хроматограмм и спектров поглощения проводили с помощью программы AgilentChemStation.

Идентификацию компонентов, разделяемых хроматографически, проводили по временам удерживания и УФ-спектрам индивидуальных компонентов [3,4,5].

Наибольшее суммарное количественное извлечение антоцианов из плодов рябины черноплодной было при проведении экстракции 40 % спиртом с добавлением 1 % HCl, гидромодуль 1:30 в течение 15 минут. В целом, можно отследить тенденцию, что, чем меньше время экстракции на водяной бане, тем больше суммарное количественное извлечение антоцианов из плодов рябины черноплодной Красноярского края. Суммарное содержание антоцианов при настаивании в 40% этиловом спирте при комнатной температуре увеличивается с течением времени.



В экстрактах рябины черноплодной обнаружено 6 веществ с максимумами поглощения спектров, характерных для антоцианов (в УФ  $281\pm 2$  нм и в видимой области  $543\pm 2$  нм). Четыре из них удалось идентифицировать. Хроматограмма экстракта рябины черноплодной Красноярского края в 40 % спирте этиловом, содержащего 1 % HCl представлена на рисунке 1.

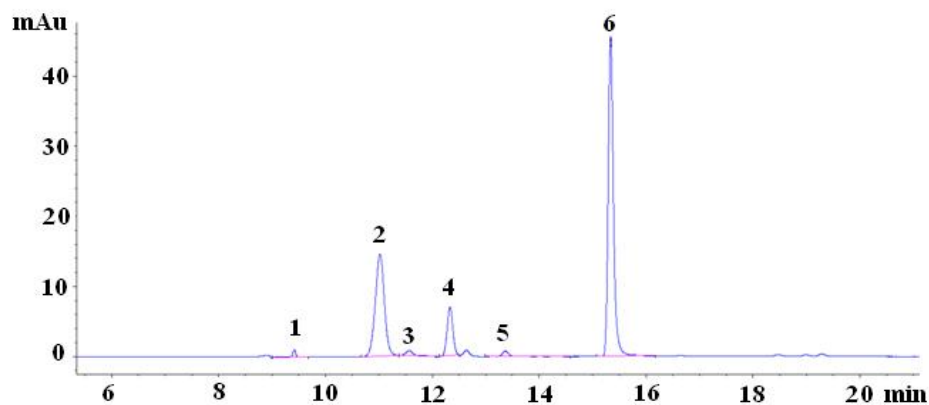


Рис 1. Хроматограмма антоцианов плодов рябины черноплодной (экстракция 40 % спиртом с добавлением 1 % HCl, гидромодуль 1:30, 15 минут) (1 – не идентифицирован ( $t_r=9,409$  мин), 2 – цианидин-3-галактозид ( $t_r=11,015$  мин), 3 – цианидин-3-глюкозид ( $t_r=11,561$  мин), 4 – цианидин-3-арабинозид ( $t_r=12,323$  мин), 5 – не идентифицирован ( $t_r=13,359$  мин), 6 – цианидин-3-ксилозид ( $t_r=15,329$  мин))

При сравнении экстрактов, приготовленных из рябины черноплодной произрастающей в Енисейском, Шушенском и Ачинском районах Красноярского края было установлено, что антоциановый состав данных ягод как качественно, так и количественно отличается незначительно (рисунок 2).

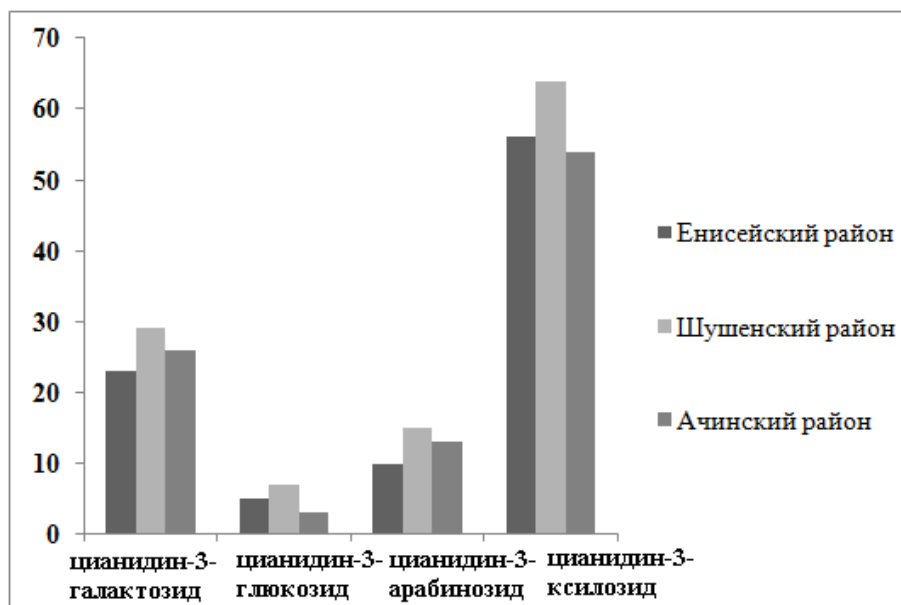


Рис 2. Сравнение процентного содержания индивидуальных антоцианов от суммарного содержания ягод рябины черноплодной в трех районах Красноярского края

#### Выводы:

1. Установили оптимальные условия извлечения антоцианов из свежемороженых плодов рябины черноплодной Красноярского края. Максимальное количественное извлечение антоцианов достигается нагреванием на кипящей водяной бане в течение 15 минут при гидромодуле 1:30 в 40% этиловом спирте с добавлением 1% HCl.

2. Методом ВЭЖХ с использованием УФ-детектора определили антоциановый состав плодов рябины черноплодной Красноярского края. Было обнаружено 6 антоцианов: цианидин-3-галактозид, цианидин-3-глюкозид, цианидин-3-арабинозид и цианидин-3-ксилозид, 2 из них не удалось идентифицировать.

3. Установили, что качественный и количественный состав антоцианов ягод рябины черноплодной, произрастающих в трех разных районах Красноярского края отличается незначительно.

#### Список литературы

1. Путырский И. Н. Универсальная энциклопедия лекарственных растений / И. Н. Путырский, В. Н. Прохоров. — М.: Махаон, 2000. — с. 654.
2. Макаревич А.М., Шутова А.Г., Спиридович Е.В., Решетников В.Н. Функции и свойства антоцианов растительного сырья // Труды БГУ. 2010. Т.4. вып. 2.С.1-11.
3. Jakobek L., Seruga M., Medvidovic-Kosanovic M., Novak I. Antioxidant activity and polyphenols of Aronia in Comparison to other Berry Species. *Agriculturae Conspectus Scientificus*. 2007. Vol. 72. No.4. P. 301 -306.
4. Ochmian I., Grajkowski J., Smolik M. Comparison of some morphological features, quality and chemical content of four cultivars of chokeberry fruits (*Aronia melanocarpa*). *Not Bot Horti Agrobo*. 2012. 40(1). P. 253-260.
5. Bräunlich M., Sliemstad R., Wangensteen H., Brede C., Malterud K. E., Barsett H. Extracts, Anthocyanins and Procyanidins from *Aronia melanocarpa* as Radical Scavengers and Enzyme Inhibitors. *Nutrients*. 2013. 5(3). P. 663-678.





УДК 544.137

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}$ , ВСТРОЕННОГО В КРЕМНИЕВУЮ МАТРИЦУ

Холтобина А. С.

научный руководитель канд. физ.-мат. наук Кузубов А. А.

*Сибирский федеральный университет*

Квантовые точки вызывают определённый интерес в течение последних нескольких десятилетий в связи с высоким потенциалом применения в областях микро-, оптоэлектроники, термоэлектрики, а также создания на их основе квантовых компьютеров. Обычно в качестве материалов для изготовления квантовых точек используют полупроводниковые материалы. Например, кремний, силициды металлов, наночастицы кремния, пассивированные водородом, проявляющие высокую способность к флуоресценции и вынужденному излучению [1,2].

К сожалению, такие квантовые точки обычно имеют разные размеры и, как следствие, отличные друг от друга электронные или оптические свойства. Поэтому каллиброванные квантовые точки являются выгодными для технического применения. Бесспорно, одним из перспективных типов подобных структур является фуллерен  $C_{60}$ , обладающий уникальными механическими свойствами, химической инертностью и высоким сродством к электрону [3]. Но молекулы  $C_{60}$ , используемые в качестве квантовых точек необходимо изолировать друг от друга специальной матрицей, в качестве которой в данной работе предлагается использовать кремний.

Целью данной работы являлось исследование структуры и свойств фуллеренов, осаждённых на поверхности и встроенных в объём кремниевой матрицы, а также моделирование процесса зародивания фуллеренов атомами кремния.

Методом функционала плотности (DFT) исследованы геометрия и электронные свойства молекул  $C_{60}$  на поверхности кремния (111), которая представляла собой суперячейку размерами  $11.601 \times 11.601 \times 18.910 \text{ \AA}$  и составляла 12 атомных слоёв. Расстояние между соседними фуллеренами  $11.601 \text{ \AA}$ . Предложено три различных ориентации молекулы фуллерена относительно поверхности кремния (111): так, что два соседних атома первого слоя поверхности кремния связаны с 1 и 4 атомами шестиугольника фуллерена – hex (рисунок 1 А); два соседних атома первого слоя поверхности кремния образуют связи с атомами 5 и 6 шестиугольника фуллерена – bond (рисунок 1 В), три атома первого слоя поверхности кремния образуют связи с атомами 2,4,6 шестиугольника фуллерена – trig (рисунок 1 С). В результате расчетов энергии связи (-3.569, -2.930, -2.752 эВ соответственно для hex, bond и trig) выяснено, что наиболее выгодно существование первой из структур. Установлено, что энергия деформации этой же системы имеет относительно не большое значение 4.582 эВ.

Рассчитан заряд на атомах фуллерена. Общий заряд углеродов в системе относительно небольшой (-2.051 e). Учитывая, что количество атомов углерода в системе 60, заряд, приходящийся на один атом -0.034 e.

Кроме того, изучены электронные свойства наиболее выгодной из систем. Полные и парциальные плотности состояний, представленные на рисунке 2 А, указывают на проявление представленными системами проводниковых свойств за счет образования связей Si-C. Показано, насколько плотности состояний кремния из структуры  $C_{60}$ , осаждённого на поверхности кремниевой пластины, отличны от плотностей состояний чистого кремния (рисунок 2 В), а также аналогичное сравнение для фуллерена (рисунок 2 С). По замыканию пиков парциальных плотностей состояний кремния видно, что при осаждении молекулы  $C_{60}$  на поверхности кремния происходит аморфизация подложки.



Изменение пиков плотностей состояний фуллерена также указывает на искажение его структуры вследствие образования слабых связей с пластиной кремния. Однако, несмотря на геометрические изменения компонентов систем, можно отметить их стабильность, на которую указывают значения энергий связи.

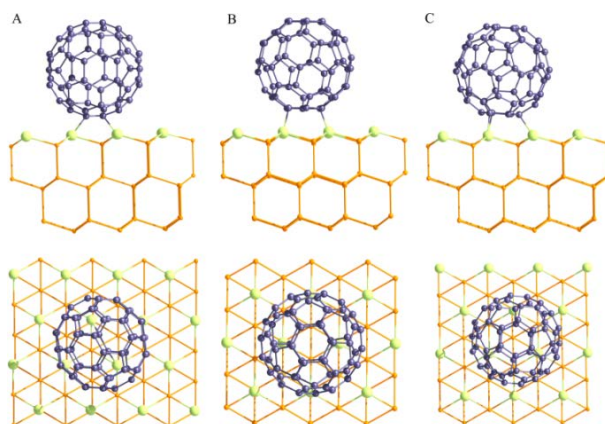


Рисунок 1. Пространственное строение положения фуллерена  $C_{60}$  на поверхности кремния 111 (A -hex, B -bond, C-trig) вид сверху и сбоку. Атомы сиреневого цвета соответствуют углероду, зелёного – первому слою кремниевой пластины, оранжевого – последующим слоям кремниевой пластины.

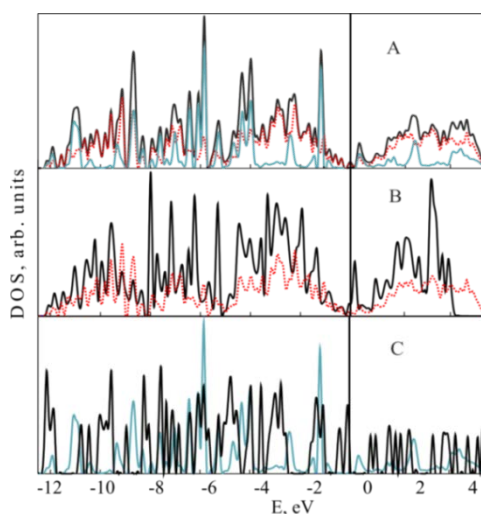
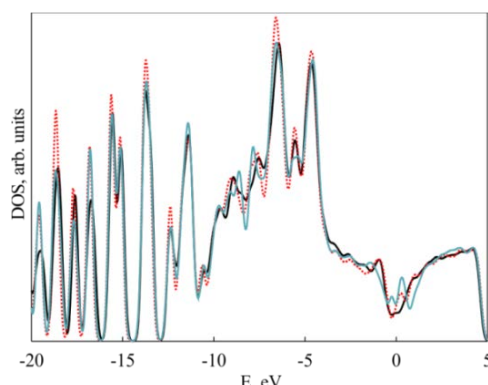


Рисунок 2. Плотности состояний для фуллерена на поверхности кремния (111) A (чёрная линия соответствует полным плотностям состояний, красная – парциальным плотностям состояний кремния, голубая - парциальным плотностям состояний фуллерена); B (чёрная линия - плотностям состояний чистого кремния, красная – парциальным плотностям состояний кремния); C (чёрная линия – плотность состояний чистого фуллерена, голубая - парциальным плотностям состояний фуллерена)

Методом функционала плотности (DFT) также исследованы структуры на основе фуллерена  $C_{60}$ , встроенного в объёмную кубическую суперячейку кремния размером  $12.942 \times 12.942 \times 12.942 \text{ \AA}$ . В объёме кремниевой матрицы была вырезана сферическая полость, куда встроен фуллерен. Диаметр полости составлял  $8.6 \text{ \AA}$ , а фуллерена  $C_{60}$  -  $6.828 \text{ \AA}$ . Изучены три различные структуры подобного типа, отличающиеся углом поворота фуллерена относительно ячейки кремния на  $10$  градусов (без поворота, с пово-

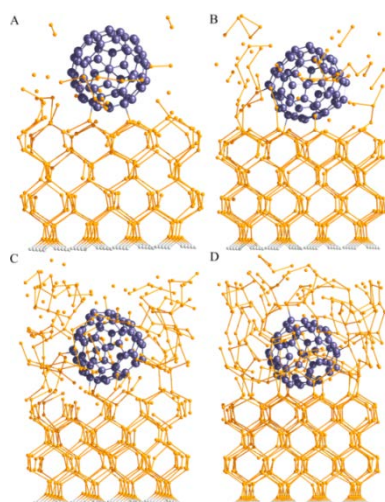
ротом на 10 и 20 градусов). Рассчитаны полные плотности состояний для этих систем. Как видно из рисунка 3, электронные свойства идентичны вне зависимости от угла поворота фуллера.



*Рисунок 3. Плотности состояний для систем на основе фуллера, встроенного в кремниевую матрицу*

Синяя линия соответствует структуре без поворота  $C_{60}$  относительно кремниевой матрицы, красная – с поворотом на  $10^\circ$ , чёрная – с поворотом на  $20^\circ$

Внедрение молекул фуллера  $C_{60}$  ведет к локальной аморфизации кремния, который является причиной возникновения проводящих свойств, с образованием слабых связей C-Si.



*Рисунок 4. Молекулярно-динамическое моделирование процесса зарастивания фуллера  $C_{60}$  на поверхности (111) пластины кремния. Атомы сиреневого цвета соответствуют углероду, оранжевого – кремнию.*

Кроме того, было выполнено моделирование внедрения и релаксации фуллера  $C_{60}$  в объёмной ячейке кремния с использованием метода молекулярной динамики DFTB (Density Functional Tight Binding) в версии самосогласованного заряда. Молекулу фуллера  $C_{60}$  располагали на поверхности (111) пластины кремния и зарастивали в объёмную решетку путём испарения атомов кремния. На частях А, В, С, D рисунка 4 представлен поэтапный процесс зарастивания с добавлением в систему 19, 36, 78 и 91 димера кремния соответственно.

После завершения процесса заращивания, на основании полученной в результате моделирования геометрии, в приближении DFT-GGA рассчитывали полные и парциальные электронные плотности состояний системы (рисунок 5). По замыванию пиков парциальных плотностей состояний кремния видно, что при внедрении молекулы  $C_{60}$  в матрицу кремния происходит её аморфизация. Из-за взаимодействия с кремнием происходит расщепление высокосимметричных пиков фуллерена. Аналогичные эффекты были отмечены и в системах, где  $C_{60}$  встраивали в объём кремниевой матрицы, что указывает на получение схожих результатов при различных способах моделирования данных систем. На этот же факт указывает и то, что молекулы  $C_{60}$  являются носителями относительно большого заряда, а также схожим образом изменяются геометрически, что видно по относительно близким по значениям энергии деформации (таблица 1).

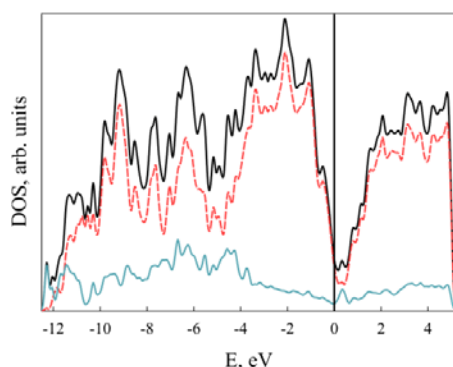


Рисунок 5. Плотности состояний для конечной геометрии фуллерена  $C_{60}$ , заращеного димерами кремния в процессе молекулярно-динамического моделирования методом DFTB

Таблица 1. Параметры, характеризующие идентичность систем на основе  $C_{60}$ , встроенного в матрицу Si

Метод исследования_структура	Заряд на углероде, e	Заряд/атом углерода, e	Энергия деформации, эВ
DFT_0 <sup>0</sup>	-19.969	-0.333	14.880
DFT_10 <sup>0</sup>	-17.402	-0.290	11.377
DFT_20 <sup>0</sup>	-19.376	-0.323	13.664
DFTB	-15.626	-0.2604	21.108

### Список использованной литературы

1. Akcakir, O. Detection of luminescent single ultrasmall silicon nanoparticles using fluctuation correlation spectroscopy/O. Akcakir, J. Therrien, G. Belomoin, N. Barry, J. D. Muller, E. Gratton, M. Nayfeh//Appl. Phys. Lett. – 2000.- Vol. 76. - P. 1857
2. Belomoin, G. Observation of a magic discrete family of ultrabright Si nanoparticles// G. Belomoin, J. Therrien, A. Smith, S. Rao, R. Twesten, S. Chaieb, M. H.Nayfeh, L. Wagner, L. Mitas/ Appl. Phys. Lett. – 2002. - Vol. 80. – P. 841
3. Мастеров, В.Ф. Физические свойства фуллеренов/ В.Ф. Мастеров// Соровский образовательный журнал . – 1997. - №1. – С. 92 – 99



**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ Фуллеренов  
И ИХ ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ СО СКАНДИЕМ****Червякова Д. И.****научный руководитель канд. физ.-мат. наук Кузубов А.А.***Сибирский федеральный университет*

Открытие в 1985 году фуллерена  $C_{60}$ , за которое впоследствии была присуждена Нобелевская премия, послужило началом масштабного исследования этого нового класса соединений. Семейство фуллеренов привлекает большое внимание исследователей благодаря необычным электронным и оптоэлектронным свойствам, в частности, высоким сродством к электрону, а также возможности необычных химических реакций с их участием. Более того, каркасная структура фуллеренов позволяет изменять их физические и химические свойства путем внедрения атомов или молекулярных кластеров небольшого размера [1]. Молекулы фуллеренов, в клетку которых заключены один или несколько атомных частиц (атомов или молекул), получили название эндоэдральных соединений (или эндоэдралов). Структурные исследования металлофуллеренов показали, что их каркас отличается от их полых аналогов без внедрения атома металла. Причина данного явления заключается в переносе электрона от атома металла в углеродный каркас.

Эндоэдральные металлофуллерены могут быть потенциальными кандидатами для применений в различных областях, таких как фотогальванические устройства, элементы нанoeлектроники и оптоэлектроники, в биомедицинской инженерии и т.д. Благодаря наличию  $\pi$ -сопряженной электронной системы и переносу заряда с атома металла на клетку фуллерена ЭМФ являются перспективными материалами с рядом потенциальных интересных приложений, связанных с магнетизмом, сверхпроводимостью и нелинейными оптическими свойствами.

Также ЭМФ могут применяться, например, в качестве носителя атомов радиоактивных изотопов для использования в ядерной медицине, в качестве радиоактивной метки или как эффективного контрастного вещества для магнитно-резонансной томографии.

Таким образом, ЭМФ обладают многими очень интересными свойствами и применениями.

К сожалению, экспериментальный выход данного вида соединений на первых установках с использованием лазерного распыления графита и одновременной регистрацией масс-спектров был чрезвычайно мал [2]. Даже несмотря на оптимизацию данного метода Хаффмана — Кретчмера (ХК) [3], существенно повысить содержание фуллеренов в общей массе сажи до сих пор не удалось. Эта величина составляет 10 - 15%. Содержание ЭМФ составляет еще меньшую величину.

Тем не менее, несмотря на огромные усилия, направленные на увеличение выхода ЭМФ, остается много вопросов, связанных с термодинамической устойчивостью и пониманием конкретных экспериментальных фактов. Очевидно, выход ЭМФ, образованных из достаточно больших ( $C_n > 70$ ) фуллеренов, должен коррелировать с выходом таких фуллеренов, выход которых тоже очень мал.

С точки зрения термодинамики большие фуллерены более выгодны энергетически (за счет малой кривизны поверхности), в то время как фуллереновая смесь состоит в основном из  $C_{60}$ . Был предложен механизм, в соответствии с которым вначале процесса кластеризации различных по величине кластеров образуются





большие фуллерены, в том числе с дефектами, в силу их высокой термодинамической устойчивости и большого количества путей их слияния из меньших кластеров.

Тем не менее, универсальной модели поведения ЭМФ нет. Предполагается, что теоретическое изучение стабильности фуллеренов и их эндодральных кластеров поможет вывести эту модель, что, в свою очередь, должно существенно повлиять на управление механизмами синтеза этих соединений, увеличивая процентное содержание искомого продукта.

Для описания изменения стабильности фуллеренового каркаса был использован метод определения кинетической стабильности наноструктур [4], применительно к расчету вероятности развала различных фуллеренов. Данный метод основан на вычислении вероятности развала молекулы, которая определялась по вероятностям разрыва среди всех химических связей молекулы при растяжении их до критической величины благодаря тепловым колебаниям. Для этого, путем вычисления собственных частот и векторов всех колебаний и, предполагая некоррелированность фаз всех колебаний, определялась вероятность развала каждой химической связи. Нахождение суммы вероятностей разрыва всех химических связей в молекуле (наноструктуре) определял вероятность разрушения молекулы при данной температуре.

В рамках этих предположений, вычисляя спектр собственных колебаний системы, можно вычислить дисперсию отклонения каждого атома от положения равновесия для каждой температуры и, тем самым, определить вероятность растяжения каждой химической связи системы выше порога ее разрушения. Таким образом, предложенный подход позволяет проводить расчет кинетической стабильности данной молекулы на основе ее колебательного спектра, что ускоряет определение кинетической стабильности молекулы.

Колебания были рассчитаны в программе GAMESS с использованием B3LYP функционала, дающего достаточно хорошее соответствие с экспериментальными данными, и DFTB. Рассчитанные в DFTB колебания сравнивали с колебаниями, рассчитанными в GAMESS. Результаты DFTB линейно коррелировали с результатами GAMESS, поэтому на основании выведенной линейно коррелированной зависимости  $y = 0.835x + 86.566$  результаты DFTB были приближены к экспериментальным данным, ссылаясь изначально на колебания, рассчитанные в GAMESS. Расчеты в DFTB являются менее ресурсозатратными, в отличие от расчетов в GAMESS.



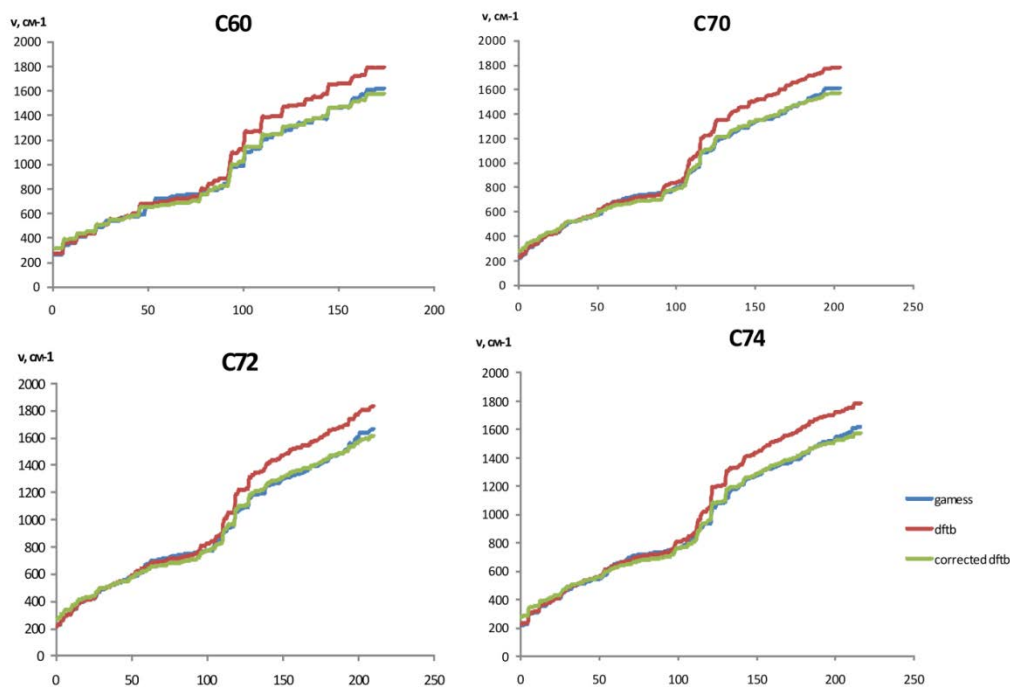


Рисунок 1. Сравнение частот колебаний, полученных с помощью различных методов расчета, на примере структур C60, C70, C72, C74

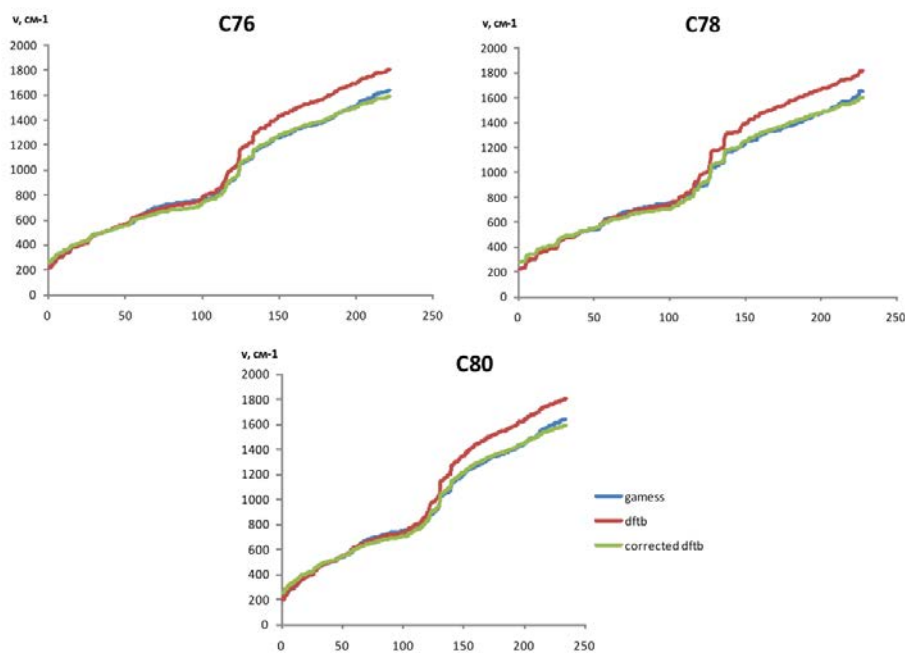


Рисунок 2. Сравнение частот колебаний, полученных с помощью различных методов расчета, на примере структур C76, C78, C80

Для оценки вероятности развала химической связи вычисляли собственные частоты и векторы всех колебаний, предполагая некоррелированность фаз всех колебаний. Найденные суммы вероятностей разрыва всех химических связей в молекуле (наноструктуре) определяли вероятность разрушения молекулы при данной температуре.



Амплитуда для каждого вектора колебания рассчитывалась, учитывая теорему Больцмана о равном распределении энергии по степеням свободы.

Предполагая, что фазы всех колебаний не коррелированы между собой, и, используя центральную предельную теорему, можно показать, что вероятность растяжения каждой связи в молекуле считается по сумме всех мод колебаний, превышающей  $X_{\max}$  и деленной на суммарную дисперсию  $\sigma_n$ :

$$P\left(\frac{\sum_{i=1}^{3(N-1)} X_i}{\sigma_n} > X_{\max}\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{X_{\max}}^{\infty} e^{-\frac{u^2}{2}} du = 1 - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{X_{\max}} e^{-\frac{u^2}{2}} du;$$

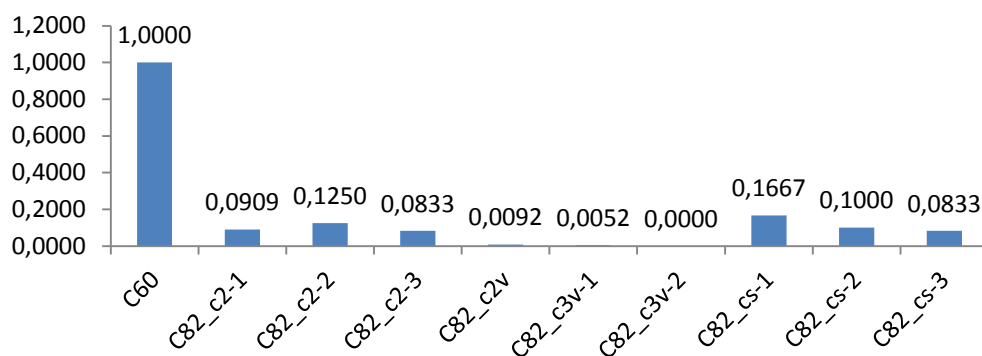


Рисунок 3. Гистограмма сравнения стабильности структур фуллеренов C60 и всех изомеров C82

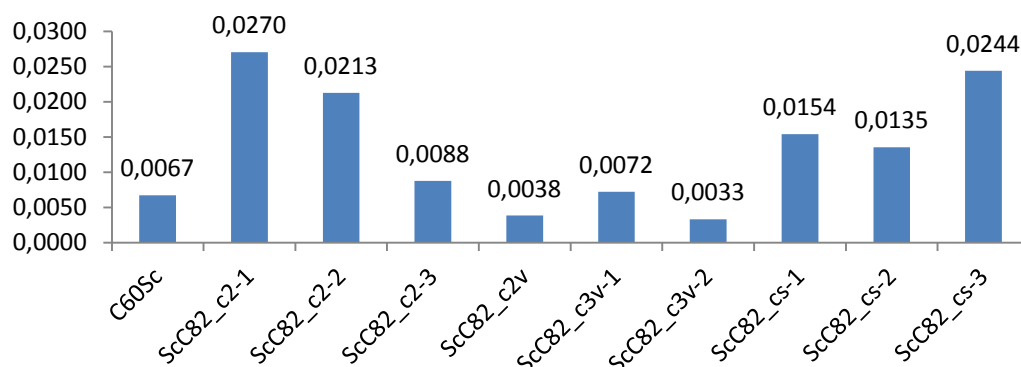


Рисунок 4. Гистограмма сравнения стабильности структур эндоэдральных фуллереновых комплексов со скандием C60 и всех изомеров C82

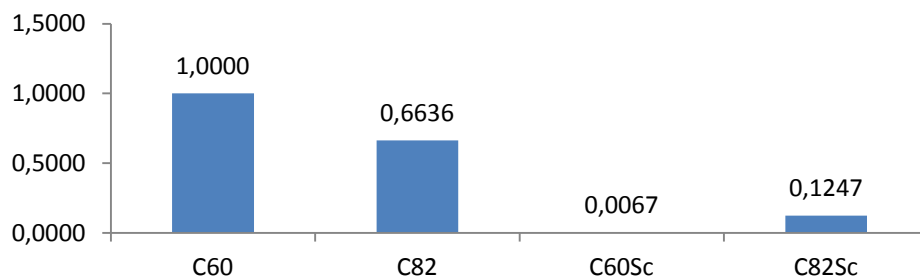


Рисунок 5. Гистограмма сравнения стабильности структур эндоэдральных фуллереновых комплексов со скандием и полых фуллеренов C60 и просуммированных изомерах C82



На рисунках 3-5 указаны обратные величины вероятностей разрыва химической связи в данных структурах, что в свою очередь, численно указывает на стабильность той или иной структуры. На рисунке 5 показано, что C<sub>60</sub> более стабилен в сравнении с любой из существующих структур высшего фуллера C<sub>82</sub>. Обратная ситуация наблюдается с внедрением атома металла во внутреннюю полость фуллера, вследствие этого стабильность эндоэдрального комплекса фуллера C<sub>60</sub> довольно низкая, а C<sub>82</sub>, напротив, достаточно высокая, в сравнении с C<sub>60</sub>. Это можно объяснить переносом электронов с атома металла в углеродный каркас фуллереновой структуры, что ведет к ее изменению вследствие нарушения правила изолированных пятиугольников. Данная тенденция также прослеживается в экспериментальных исследованиях данного рода соединений [5].

#### Список литературы

- [1] T. Akasaka, S. Nagase, Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters. (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002).
- [2] Heath J.R., O'Brien S.C., Zhang Q., Liu Y., Curl R.F., Kroto H.W., Smalley R.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 7779–7780.
- [3] Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. Solid C<sub>60</sub>: a new form of carbon // Nature, 1990, V.347, P. 354-357.
- [4] A. S. Fedorov, D. A. Fedorov, A. A. Kuzubov, P. V. Avramov, Y. Nishimura S. Ireland Henryk A. Witek "Relative isomer abundance of fullerenes and carbon nanotubes correlates with kinetic stability" Physical Review Letters, Vol.107, No.17, p.175506-1-175506-5, 2011
- [5] Елецкий А В, Смирнов Б М "Фуллерены и структуры углерода" УФН **165** 977–1009 (1995)



## ОКИСЛЕНИЕ ЖИДКИХ ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ Ag- Sn- Ge

Шарапова А.В.

научный руководитель доцент Денисова Л.Т.

Сибирский федеральный университет

Исследовано окисление тройных жидких сплавов Ag- Sn- Ge в зависимости от состава на воздухе при 1273 К.

Вопросы взаимодействия металлических сплавов с газообразными средами при высоких температурах являются ключевыми в современном материаловедении.

Развитие современной техники предъявляет все новые и более жесткие требования к конструкционным материалам. От них требуется длительная и надежная работа в условиях высоких температур и давлений. Наиболее широко используемыми материалами в таких условиях были и остаются металлы и их сплавы. Целью данной работы явилось изучение кинетики окисления расплавов Ag- Sn с различным содержанием Ge (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 ат.%)

**Экспериментальная часть.** Исследование кинетики окисления проводили при температуре 1273 К. Предварительно в печь подавали аргон, затем тигель с исследуемым образцом опускали в печь. В течении 1-2 минут образец расплавлялся, после чего аргон перекрывали и дальше окисление проводили в атмосфере воздуха. Увеличение массы в следствие роста оксидной пленки во времени при постоянной температуре (1273 К) фиксировали на весах ВЛР- 200, а температуру в печи сопротивления поддерживали с помощью регулятора РИФ- 101.

Предварительно образцы сплавов серебра с металлами (Sn, Ge) сплавляли в инертной атмосфере. Материал для тиглей, в которых проводились исследования, - ВеО. В работе использовались следующие материалы: Ag- 99,98; Sn-ОВЧ- 000; Ge – 99.9999. Данные по кинетике окисления жидких сплавов представлены на графиках.

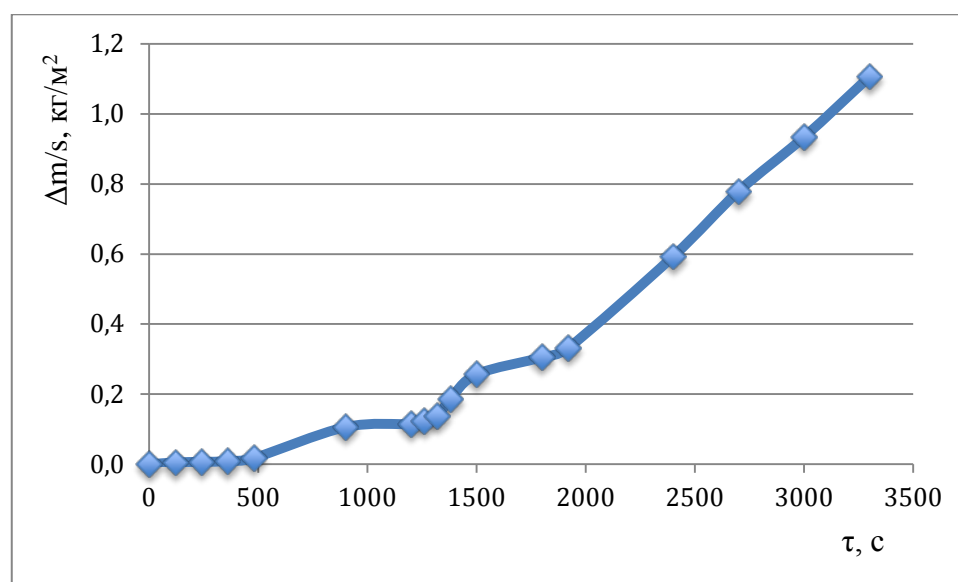


Рисунок 1. Кинетика окисления расплавов Ag(80 ат.%) - Sn(19,8 ат.%) - Ge(0,2 ат.%)

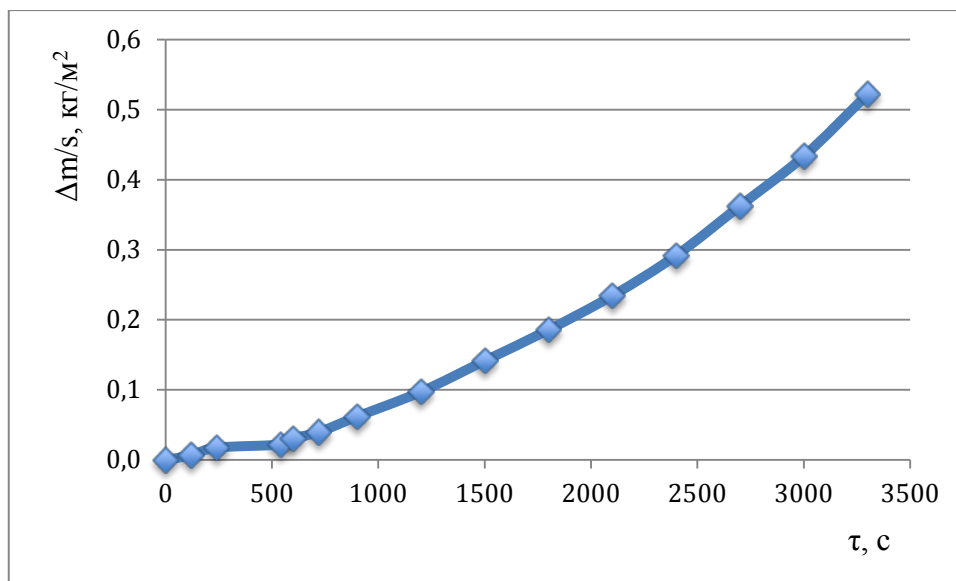


Рисунок 2. Кинетика окисления расплавов Ag(80ат.%) - Sn(19,6ат.%) - Ge(0,4ат.%)

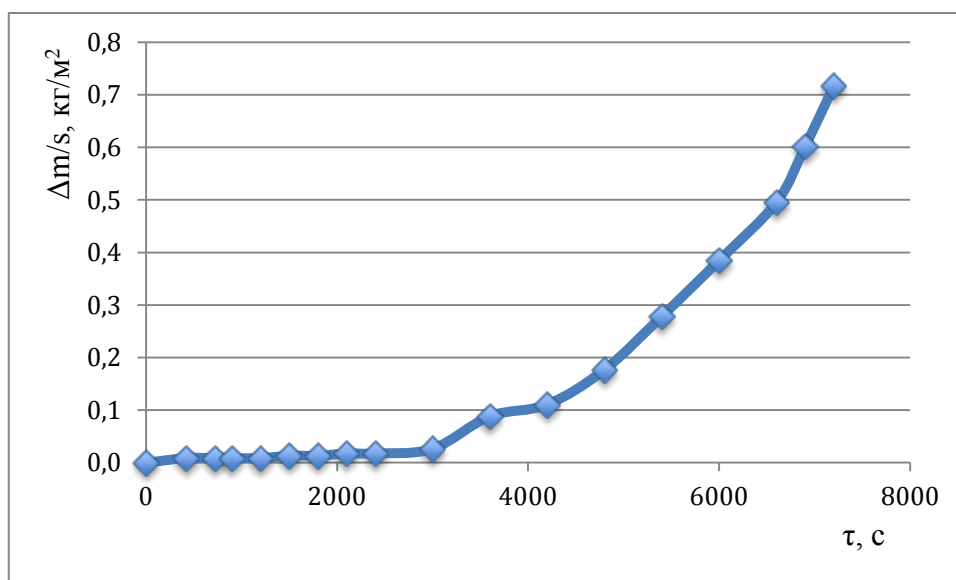


Рисунок 3. Кинетика окисления расплавов Ag(80ат.%) - Sn(19,4ат.%) - Ge(0,6ат.%)

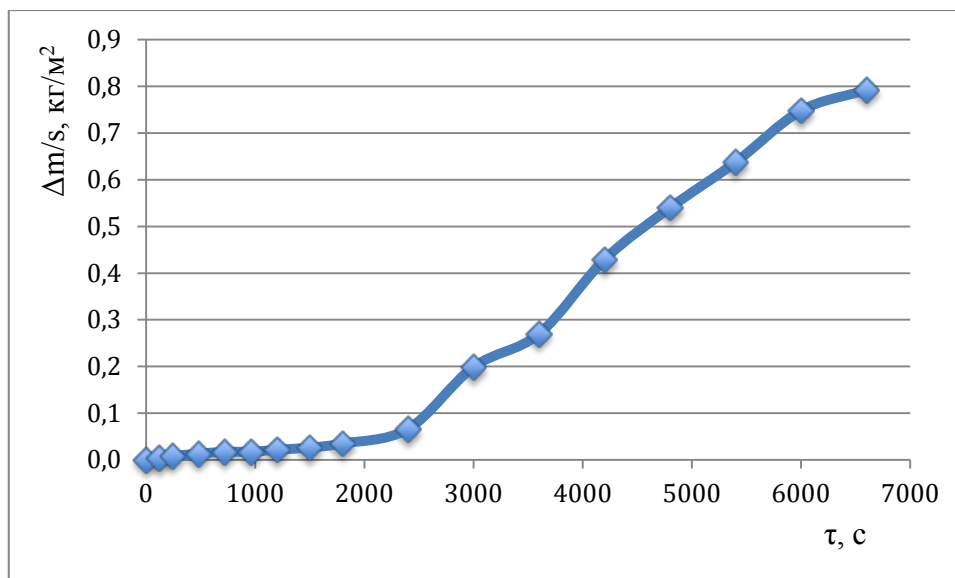


Рисунок 4. Кинетика окисления расплавов Ag(80ат.%) - Sn(19,2ат.%) - Ge(0,8ат.%)

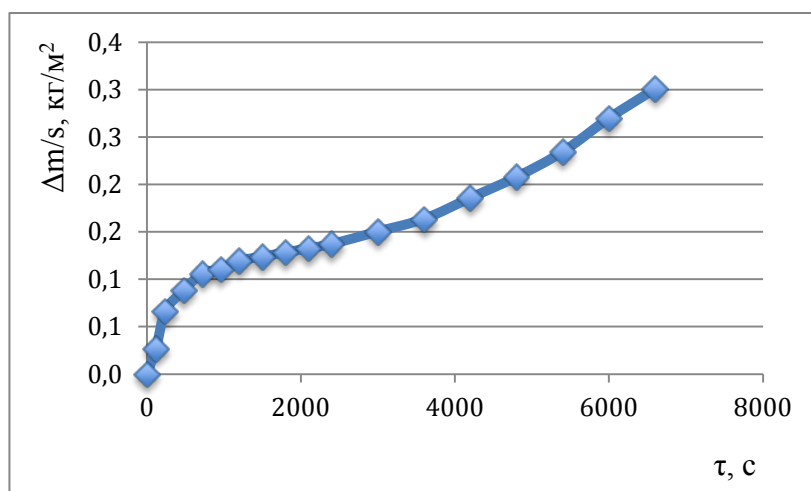


Рисунок 5. Кинетика окисления расплавов Ag(80ат.%) - Sn(19,0ат.%) - Ge(1,0ат.%)

Установлено, что для расплавов системы Ag- Sn- Ge,с содержанием Ge до 1ат.% реализуется линейно-параболический закон окисления, при этом наблюдается замедление процесса окисления.

#### Список литературы

1. Антонова, Л.Т. Окисление жидких сплавов системы висмут- серебро / Л.Т. Антонова, Э.А. Пастухов, Н.В. Белоусова, Г.К. Моисеев, С.Д. Кирик, Н.В. Мазняк // Расплавы. – 2000. - № 2. – С. 3
2. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Б. Гопкинс. – М.: Металлургия,1965.
3. Лепинских, Б.Н. Окисление жидких металлов и сплавов/ Б.Н. Лепинских, А.А. Киташев, А.А. Белоусов. – М.: Наука, 1979.
4. Кофстад, П. Высокотемпературное окисление металлов/ П. Кофстад. – М.: Мир,1969.



**ПРИМЕНЕНИЕ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ БАКТЕРИАЛЬНОЙ  
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ КОЖНЫХ ПОКРОВОВ**  
**Шидловский И.П., Шишацкая Е.И., Прудникова С.В., Чернобровкина Д.А.,  
Николаева Е.Д.**  
**научный руководитель док.биол.наук Е.И.Шишацкая**  
*Сибирский Федеральный Университет*

Бактериальная Целлюлоза обладает свойством биологической совместимости, то есть она не токсична, не вызывает аллергии и физического отторжения. [1] Плоская гель-пленка Бактериальной целлюлозы — это идеальная повязка при пересадке кожи, лечении ран, послеоперационных швов и язв, а также гнойных воспалений, потертостей и пролежней. [2] Гель-пленка БЦ имеет следующие свойства:

- поддерживает оптимальный баланс влажности, стимулирующий заживление;
- пропускает жидкости и газы;
- насыщается лекарственными препаратами и свободно отдает их в поврежденную зону;
- поглощает продукты распада тканей;
- служит физическим барьером для инфекции.

Через тонкую и прозрачную гель-пленку бактериальной целлюлозы можно наблюдать процесс заживления ткани. Особо перспективны композитные раневые покрытия, изготовленные из бактериальной целлюлозы. С этой целью в её состав включают наночастицы серебра или селена, обладающие антимикробными, противовоспалительными и заживляющими свойствами. Такие покрытия используются для лечения ран, термических ожогов и лучевых поражений кожи. [3]

Препараты на основе бактериальной целлюлозы можно использовать в регенерации мягких тканей, так же находят применение и как барьер от спаек в хирургии. [4]

Разработан экспериментальный вариант изделия медицинского назначения на основе запатентованного штамма *Acetobacter Xylinus* для восстановления целостности кожных покровов.

**Материалы, методы**

1. Для приготовления проб было приготовлено 250 мл питательного раствора содержащего: Глюкоза-2г/100мл, Пептон-0,5г/100 мл, дрожжевой экстракт-0,5г/100мл,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -0,27г/100мл, моногидрат лимонной кислоты/0,115г/100мл. (Hestrin and Schramm) Объем культурального сосуда 25мл.

В питательном растворе доводили Ph до 4, при котором достигается быстрый рост. Для доведения Ph ,в качестве эксперимента, для сравнения, использовали уксусную и лимонную кислоты.

После приготовления питательный раствор стерелизовался в автоклаве.

В стерелизованные в автоклаве чашки Петри помещали по 25 мл питательного раствора. Затем в чашки помещали с помощью микробиологической петли штамм *Acetobacter Xylinus*. Через 5-7 дней образовывалась цельная гель-плёнка бактериальной целлюлозы. Что бы очистить от остатков плёнку помещали в 0,5% раствор NaOH, на 24 часа на шейкер 90-100 об.мин. После промывки в дистиллированной воде, для нейтрализации рН плёнки помещали в 0,5% раствор уксусной кислоты, после чего снова промывали дистиллированной водой. Затем поместили плёнки в физиологический раствор и стерелизовали в автоклаве.





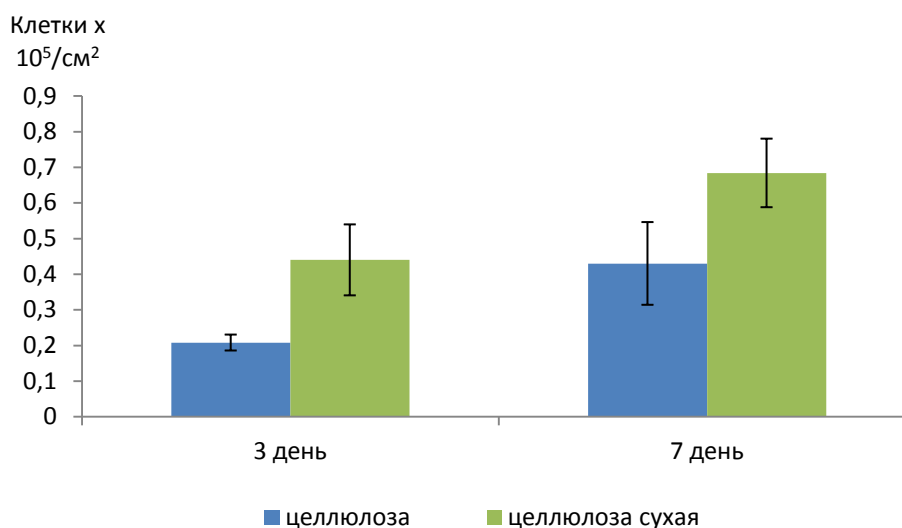
2. Получен пласт по размеру культивационного сосуда. Толщина плёнок составляет 2-4 мм. С лимонной кислотой плёнки получились массой от 6,69Г до 20,99Г. С уксусной кислотой от 13,61Г до 28,64 г.

3. Проведена сравнительная оценка прикрепляемости и пролиферации фибробластов, выделенных из заушной области, на матриксах из целлюлозы двух типов: нативная (очищенная от бактериальной биомассы и автоклавированная при 1 Атм), высушенная (стерилизованная в УФ в течение 2 часов в стерильном ламинаре). Оба типа целлюлозы с помощью специальной формы нарезали на диски диаметром 10 мм и помещали в культуральные планшеты. Перед засевом предварительно залили полной питательной средой (DMEM с добавлением 10 % фетальной сыворотки телят и раствора антибиотиков).

Рассев клеток провели из расчета 100 т.кл./лунку. Использованы клетки 5 пассажа, культивирование проводили в полной питательной среде с заменой каждые три дня, в 5% атмосфере CO<sub>2</sub> при 37 °С.

Способность клеток к адгезии и пролиферации определяли в МТТ-тесте и по окрашиванию клеток флуоресцентными красителями.

По результатам эксперимента, клетки лучше адгезировали на поверхности предварительно высушенной целлюлозы, что в дальнейшем влияло на пролиферацию клеток.



Полученные данные позволяют сделать вывод о перспективности разработанной гелевой плёнки бактериальной целлюлозы для восстановления мягких тканей.

### Список литературы

1 Митрофанов Р. Ю., Будаева В. В., Сакович Г. В. Получение и свойства гелевой пленки бактериальной целлюлозы //Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – Т. 18. – №. 587. – С. 592.

2 Венгерович Н.Г. Антоненкова Е.В. Андреев В.А. Зайцева О.Б. Хрипунов А.К. Попов В.А. Применение биоактивных наноматериалов при раневом процессе -2011.

3 Хрипунов А. К. и др. исследование нанокомпозитов на основе гидратированных фосфатов кальция и целлюлозы *Acetobacter Xylinum* //Физика и химия стекла. – 2008. – Т. 34. – №. 2. – С. 248-259.

4 Венгерович Н.Г. , Хрипунов А.К. , Рузанова Э.А. , Никифоров А.С. Исследование возможности применения бактериальной целлюлозы на этапах медицинской эвакуации -2014.



## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МОНОСЛОЯ TiN

С. А. Шостак, А. В. Куклин

научный руководитель: канд. физ.-мат. наук А. А. Кузубов

Сибирский федеральный университет

Ускоренный темп развития нанoeлектроники влечет за собой создание принципиально нового подхода к работе устройств, заключающегося в том, что проводящие свойства материала обуславливаются направленным транспортом электронов, обладающих определенным спином. Материалы, токоперенос в которых основан на спиновой поляризации, находят свое применение в логических схемах, спиновых транзисторах, устройствах хранения и передачи информации. Одним из самых перспективных подходов к созданию данных устройств является использование двумерных (2D) материалов, таких как графен, h-BN и диалкогениды переходных металлов. Перечисленные материалы получены экспериментально и находят широкое применение в нанoeлектронике.

В то же время, графен, h-BN и диалкогениды переходных металлов являются немагнитными или слабомагнитными. Однако схожие 2D структуры могут быть основаны на нитридах или карбидах некоторых переходных металлов (TMNi TMC). В частности, на нитриде титана. Данный класс соединений в кристаллическом виде обладает металлической проводимостью, высокой твердостью, прочностью, высокими температурами плавления и термодинамической стабильностью. В свою очередь, тонкие пленки TMNi TMC представляют большой интерес и активно изучаются. Ранее проведенные исследования свидетельствуют о том, что процесс образования тонких пленок TiN является экзотермическим, то есть термодинамически выгодным. Магнетизм в тонких пленках может возникать в связи с тем, что неспаренные d-электроны переходных металлов, расположенные на поверхности пленки, вносят большой вклад в формирование их электронной структуры. Предельным случаем тонкой пленки является монослой, в структуре которого магнитный момент и магнитное спаривание атома находятся в сильной зависимости от его координационного числа. Это было подтверждено в работах по исследованию двумерных CrN (100) [1] и VN(111) [2]. В результате расчета двумерного CrN исследователи предсказали, что данный материал является ферромагнетиком с высокой температурой Кюри и обладает 100% спиновой поляризацией. Ферромагнетизм соединения обусловлен обменным *p-d* взаимодействием орбиталей атомов N и Cr. Однако в кристаллическом виде данное соединение не является ферромагнетиком. Это свидетельствует о колоссальном различии между кристаллической и двумерной формой существования материала. Таким образом, в данной работе проведены квантово-химические расчеты атомной и электронной структуры 2D TiN с целью установления равновесной геометрии двумерного материала и его свойств.

Все расчеты проводились в рамках теории функционала плотности с помощью обменно-корреляционного потенциала Perdew-Burke-Ernzerhof в лицензионном программном пакете VASP. Число k-точек в первой зоне Бриллюэна было выбрано в виде сетки  $1 \times 12 \times 12$ , полученной с помощью схемы Монхорста-Пака. При построении зонной структуры обратное пространство разбивалось на 20 промежуточных k-точек вдоль каждого из симметричных направлений. Энергия обрезания плоских волн во всех расчетах составляла 400 eV. Оптимизация осуществлялась до тех пор, пока разница в энергиях между предыдущей и последующей геометрией не составила  $10^{-4}$  eV. Для



предотвращения взаимодействия между двумерными структурами создавался вакуумный промежуток, величина которого составила  $15\text{Å}$ .

В рамках данной работы рассматривались два типа структур  $2\text{DTiN}$  (100) и (111). На первом этапе расчетов были найдены параметры решетки элементарной ячейки кристаллического нитрида титана. Полученные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными ( $a_{\text{теор}}=4.238\text{Å}$ ,  $a_{\text{эксп}}=4.240\text{Å}$ ).

Далее были выполнены спин-поляризованные расчеты двумерных структур  $\text{TiN}$  (100) и (111), представляющих собой срез соответствующей поверхности в виде монослоя. Для сравнения энергетической стабильности двумерного  $\text{CrN}$  рассчитывалась относительная энергия образования монослоя, приходящаяся на формульную единицу, по следующей формуле:

$$E = E_m/n_m - E_b/n_b, \quad (1)$$

где  $E_m$  – энергия элементарной ячейки монослоя,  $E_b$  – энергия элементарной ячейки объемной структуры,  $n_m$  и  $n_b$  – число формульных единиц в элементарной ячейке монослоя и объемного материала.

Относительные энергии образования монослоев составили  $0.875\text{ eV}$  и  $1.108\text{ eV}$  для  $\text{TiN}$  (100) и  $\text{TiN}$  (111) соответственно.

В результате оптимизации геометрии  $2\text{DTiN}$  (100) полученное значение длины связи  $\text{Ti-N}$  составило  $2.01\text{Å}$ , что на  $5.2\%$  меньше по сравнению с кристаллической структурой. Однако, в результате расчета плотности состояний магнитный момент в ячейке монослоя  $\text{TiN}$  (100) оказался равен нулю, что в свою очередь означает отсутствие магнитных свойств у данной двумерной структуры. При этом двумерный  $\text{TiN}$  (100) обладает металлической проводимостью (рисунок 1).

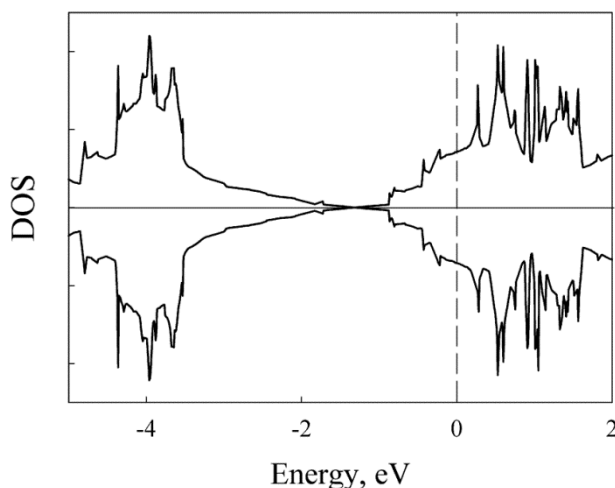


Рис. 1. Плотность состояний  $2\text{DTiN}$  (100)

Следующим типом монослоя являлся  $\text{TiN}$  (111). В ходе оптимизации геометрии было установлено, что данный монослой имеет плоское строение, которое обусловлено стремлением материала минимизировать энергию путем уменьшения до нулевого значения дипольного момента системы, который, очевидно, появился бы в случае гофрированной поверхности. Расправление гофрированной поверхности приводит к увеличению вектора трансляции со значения  $2.997\text{Å}$  для случая монослоя полученного из элементарной периодической ячейки  $\text{TiN}$  до  $3.332\text{Å}$  для плоской структуры.

В результате спин-поляризованных расчетов для  $2\text{DTiN}$  (111) было установлено, что материал обладает ферромагнитным упорядочением и  $100\%$  спиновой

поляризацией. Для электронов со спином «вверх» наблюдается нулевая запрещенная зона, для электронов со спином «вниз» ее величина составляет 2.94 eV. (рисунок 2.)

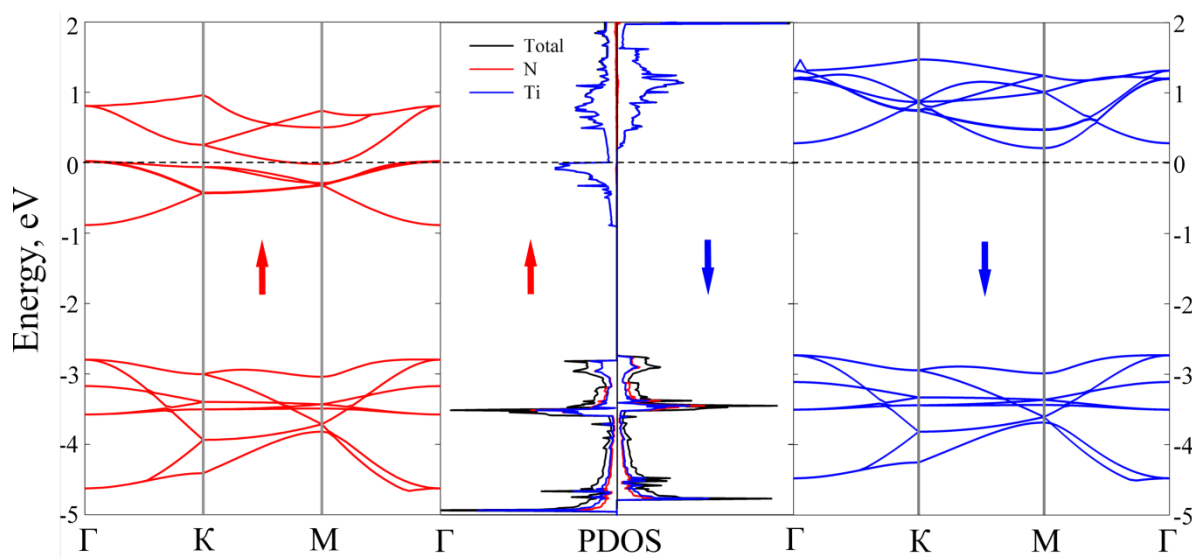


Рис.2. Зонная структура и частичные плотности состояний  $2DTiN (111)$

Ферромагнетизм в данном случае связан с обменным  $p$ - $d$  взаимодействием орбиталей атомов азота и титана. При этом уровень Ферми сформирован по большей части вкладом  $d$  орбиталей титана.

При этом наибольшая спиновая плотность локализована вокруг атомов титана. (рисунок 3)

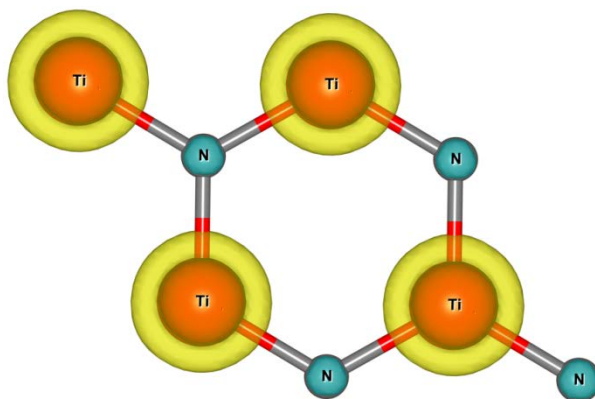


Рис. 3. Локализация спиновой плотности на атомах  $2DTiN (111)$

Таким образом, высокая стабильность, ферромагнетизм и 100% спиновая поляризация делают  $2DTiN (111)$  перспективным материалом для использования в спинтронике.

1. S. Zhang, Y. Li, T. Zhao and Q. Wang, *Sci. Rep.* **4**, 5241 (2014).
2. A. V. Kuklin, A. A. Kuzubov, N. S. Eliseeva, F. N. Tomilin, A. S. Fedorov and P. O. Krasnov, *Phys. Solid State* **56**, 229 (2014).