

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
КОМИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
ИНСТИТУТ ХИМИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
РОССИЙСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА
НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО РОССИИ

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НОВЫХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ VI ВСЕРОССИЙСКОЙ
МОЛОДЕЖНОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

Сыктывкар, 24 – 26 мая 2016 г.



Сыктывкар, 2016 г.

Химия и технология новых веществ и материалов: Тезисы докладов VI Всероссийской молодежной научной конференции. Сыктывкар, 2016. – 218 с. (Коми научный центр УрО РАН).

В сборник включены тезисы докладов молодых ученых и специалистов в области исследования керамических оксидных и бескислородных материалов; наносостояния, ультрадисперсных систем и материалов на их основе; композиционных материалов с керамической и полимерными матрицами; низкомолекулярных компонентов растительного сырья, синтеза аналогов и производных природных соединений, изучения физиологической активности этих соединений.

Все тексты печатаются в авторской редакции.

Редакционная коллегия:

Ю.В. Мартакова, к.х.н. М.С. Королева

ISBN 978-5-89606-554-8

© Коми научный центр УрО РАН, 2016

**Russian Academy of Sciences
Ural Branch
Komi Science Centre
Institute of Chemistry
Federal Agency of Scientific Organizations
Russian Foundation for Basic Research
The Mendeleev Russian Chemical Society
Nanotechnological Society of Russia**

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF NEW SUBSTANCES AND MATERIALS

Abstracts of the 6th All-Russian Youth Scientific Conference

Syktyvkar 23 – 26 May 2016

Syktyvkar 2016

Chemistry and Technology of New Substances and Materials: Abstracts of the 6th All-Russian Youth Scientific Conference. Syktyvkar, 2016. – 218 p. (Komi Science Centre, UB, RAS).

The book of abstracts includes abstracts of papers of young scientists and specialists in such fields of research as studying of oxide and non-oxide ceramic materials; nanostate, ultrafine systems and materials on their basis; composite materials with ceramic and polymeric matrices; low molecular weight components of plant raw materials, synthesis of analogs and derivatives of natural compounds, studying the physiological activity of these compounds.

All the texts are published in author's edition.

Editorial board:

Yu. V. Martakova, PhD M. S. Koroleva

ISBN 978-5-89606-554-8

ОРГКОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

Председатель:

чл.-корр. РАН Кучин А.В.

Заместитель председателя:

д.х.н. Рябков Ю.И.

д.х.н. Рубцова С.А.

д.х.н. Чукичева И.Ю.

д.х.н. Садыков Р.А.

к.х.н. Удоратина Е.В.

д.х.н. Белых Д.В.

к.х.н. Кривошапкин П.В.

к.х.н. Ситников П.А.

к.х.н. Пийр И.В.

д.х.н. Демин В.А.

к.х.н. Истомин П.В.

к.х.н. Залевская О.А.

Локальный комитет

Мартакова Ю.В.

к.х.н. Королева М.С.

Мартаков И.С.

Пестова С.В.

к.х.н. Попова С.А.

к.х.н. Кривошапкина Е.Ф.

Адрес оргкомитета:

167982, Республика Коми, Сыктывкар, ул. Первомайская, 48

Институт химии Коми НЦ УрО РАН

Тел. (8212) 21-99-21, 21-99-61

Факс/тел (8212) 218477

www.chemi.komisc.ru

Адрес электронной почты: htnvm_conference@mail.ru

**СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА
НОВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ
И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИИ И ТИТАНЕ

¹Адигамова М.В., ^{1,2}Руднев В.С., ¹Лукиянчук И.В., ¹Морозова В.П.

¹Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

²Дальневосточный федеральный государственный университет, г. Владивосток

adigamova@ich.dvo.ru

Композиции «металл/оксидный слой определенного химического состава» представляют интерес для многих областей практики. Так, системы, содержащие наряду с оксидом обрабатываемого металла оксиды меди и железа, могут проявлять наряду с каталитической активностью и ферромагнитные свойства. Одним из методов, позволяющих формировать на металлических основах гетерогенные оксидные слои, является метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) – анодное электрохимическое окисление поверхности вентильных металлов действием в прианодной области искровых и дуговых электрических разрядов.

Методом ПЭО на сплаве алюминия АМг5 получены Fe-, Cu-содержащие Al_2O_3 -покрытия, одновременно проявляющие каталитическую активность и ферромагнитные свойства. Покрытия формировали в течение 10 минут в водном электролите $Na_3PO_4+Na_2B_4O_7+Na_2WO_4$ (PBW-электролит), в который дополнительно вводили $Fe_2(C_2O_4)_3$ и $Cu(CH_3COO)_2$. Полученные покрытия имеют развитую поверхность (рис. 1а).

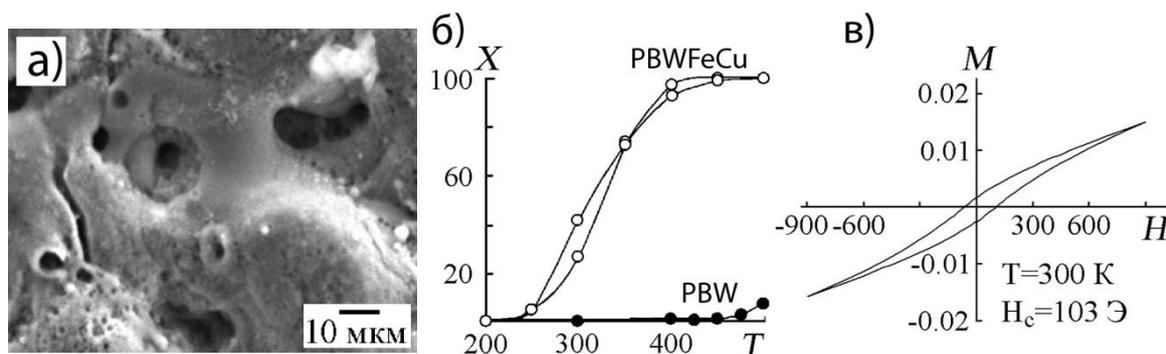


Рис. 1. ЭСМ-изображение поверхности сформированного покрытия (а), зависимости конверсии СО X (%) от температуры T (°C) для образцов с ПЭО покрытиями (б) и магнитного момента M (э.м.е./г) от напряженности поля H (Э) для образца с покрытием, сформированным в PBWFeCu-электролите

Содержание железа в покрытиях, по данным микросондового анализа, составляет около 20 ат.%, а меди – 1.3–2.3 ат.%. Согласно данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии, на поверхности покрытий присутствуют: Cu^{2+} и Cu^+ , Fe^{2+} и Fe^{3+} . Измеренная

в условиях эксперимента температура начала конверсии составляла $T_{10}=260^{\circ}\text{C}$, температура полуконверсии $T_{50}=310^{\circ}\text{C}$, а полная конверсия наступает при $T_{100}\geq 400^{\circ}\text{C}$ (рис. 1б). Сформированные покрытия проявляют ферромагнитные свойства, величина коэрцитивной силы при комнатной температуре $H_c=103$ Э (рис. 1в). Результаты опубликованы в работе [1].

Комбинирование методов ПЭО и экстракционно-пиролитического (осаждение экстрактов органических соединений, содержащих нужные элементы в заданном стехиометрическом отношении, с последующим отжигом) позволяет формировать слоистые композиты с защитными или каталитическими свойствами [2, 3]. Нами предложено, сочетанием этих методов, получать полифункциональные слоистые оксидные композиты $\text{EuFeO}_3/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ с магнитными и люминесцентными свойствами [4]. ПЭО-покрытия на титане (TiO_2/Ti) формировали в водном РВW-электролите. Для модифицирования поверхности на подложку TiO_2/Ti , попеременно, чередуя несколько раз нанесение и подсушивание, наносили Eu-, Fe-содержащую пасту органического состава до получения однородного слоя. Затем образец с нанесенной пастой отжигали в муфельной печи при температуре 600°C на воздухе в течение 1 ч.

Модифицирование приводит к образованию на поверхности сначала отдельных участков новой фазы, а затем заполнению более обширных площадей поверхности (рис. 2).

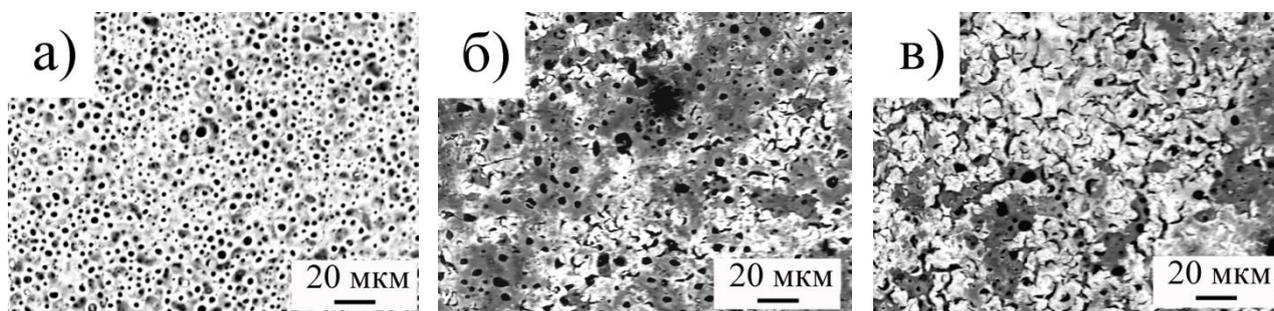


Рис. 2. ЭСМ-снимки поверхности ПЭО-покрытия до (а) и после трехкратного (б) и пятикратного (в) нанесения экстракта и отжига

По данным микрозондового анализа, основные элементы, составляющие поверхность ПЭО-покрытия, – кислород, фосфор, титан и вольфрам. Для модифицированных ПЭО-покрытий к ним добавляется железо и европий, причем атомное отношение Eu/Fe после трехкратного нанесения составляет величину 1.6, после пятикратного – 1.2. По данным рентгенофазового анализа, после модифицирования появляются рефлексы, соответствующие кристаллическому EuFeO_3 .

Образец титана с ПЭО-покрытием является парамагнетиком. После нанесения EuFeO_3 образцы приобретают слабые ферромагнитные свойства. Так, при трехкратном нанесении

величина коэрцитивной силы H_c при 340 К составляет 45 Э (рис. 3а), в то время как при пятикратном – 63 Э. Величина коэрцитивной силы, определенная при 3 К, незначительно отличается от измеренной при комнатной температуре.

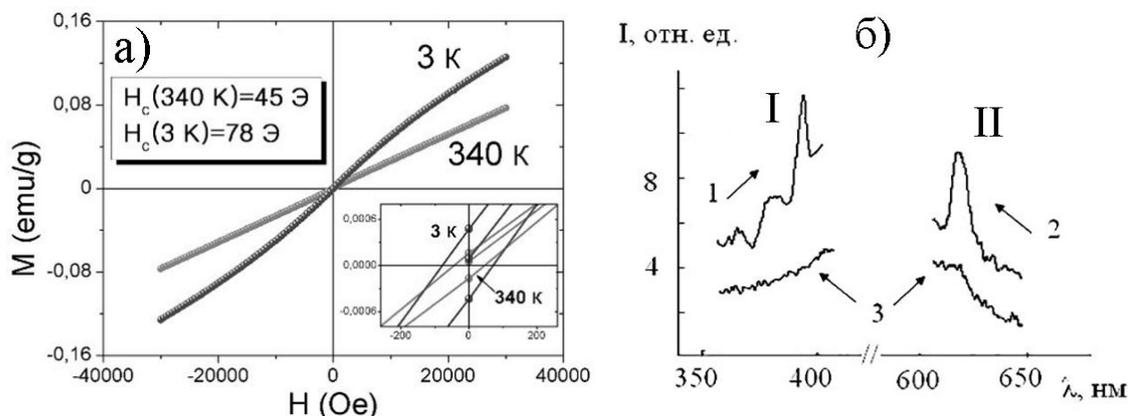


Рис. 3. Кривые намагничивания образца с трех кратным нанесением экстракта при температуре 340 К и 3 К (а), на вставке показана область малых полей. Спектры возбуждения (I) и люминесценции (II) композитов $\text{EuFeO}_3/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ (1, 2) и TiO_2/Ti (3) (б)

Люминесцентные характеристики полученных композитов $\text{EuFeO}_3/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ оценивали по спектрам возбуждения и люминесценции при 300 К (рис. 3б). Было показано, что образцы с ПЭО-покрытием и нанесенным ферритом европия обладают люминесцентными свойствами, характерными для неорганических материалов с ионами европия.

Список литературы

1. Лукиянчук И.В., Руднев В.С., Устинов А.Ю. и др. Бифункциональные Fe-содержащие покрытия на алюминии, сформированные плазменно-электролитическим окислением // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85. №11. С. 1176–1780.
2. Руднев В.С., Медков М.А., Стеблевская Н.И. и др. Композиции Pt/SiO_2 и $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ и их каталитические свойства // Химическая технология. 2009. Т. 10. №12. С. 722–723.
3. Руднев В.С., Медков М.А., Яровая Т.П. и др. Комбинирование методов плазменно-электролитического окисления и экстракционно-пиролитического для формирования оксидных слоев металлов // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85. №4. С. 604–612.
4. Rudnev V.S., Steblevskaya N.I., Kilin K.N. et al. Composition, structure, magnetic and luminescent properties of $\text{EuFeO}_3/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ composites fabricated by combination of plasma electrolytic oxidation and extraction pyrolysis // Journal of Alloys and Compounds. 2015. V. 647. P. 699–706.

СПОСОБ УТИЛИЗАЦИИ СЕРЫ С ПОЛУЧЕНИЕМ СУЛЬФИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бараева Л.Р., Ахметова Р.Т., Юсупова А.А., Ахметова А.Ю., Туктарова А.И.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань

baraeva.linara@yandex.ru

Сера относится к важному и многотоннажному виду сырья химической промышленности. В связи с тем, что в последнее время наблюдается перепроизводство серы, предлагаются варианты расширения ее использования в нетрадиционных материалоемких сферах. Потребность в долговечных материалах и конструкциях на их основе огромна, задачи снижения энергозатрат и использование попутных продуктов и отходов всегда актуальны. Одним из вариантов решения этих задач – использование серы в технологии стройиндустрии и дорожном строительстве.

Сульфидные композиционные материалы обладают рядом положительных свойств, к которым в первую очередь относятся: быстрый набор прочности, связанный только с периодом остывания серной смеси; высокая прочность; химическая стойкость к ряду агрессивных продуктов; низкое водопоглощение и, соответственно, высокая морозостойкость [1].

Однако при производстве серных материалов возможно выделение токсичного диоксида серы SO_2 . Для предотвращения этого процесса наиболее часто исследователями предлагается введение в состав серных бетонов различных функциональных добавок. Но есть и другой способ решения этой проблемы: связать элементную серу в получаемом материале в сульфиды с использованием электрофильных активаторов, например, хлоридов цинка, железа или алюминия [2]. На наш взгляд, это позволит улучшить и эксплуатационные свойства получаемых сульфидных композиционных материалов (СКМ).

В качестве исходного сырья для получения СКМ использовались доступные компоненты: сера – отход нефтеперерабатывающего завода, опал-кристаллитовая порода (ОКП) с высоким содержанием аморфного кремнезема (до 80%) и кварцевый песок. ОКП использовалась в качестве наполнителя ввиду своей доступности, высокой удельной поверхности и реакционной способности.

Известно, что при взаимодействии хлоридов ряда элементов с кремнеземом на поверхности последнего могут образовываться функциональные группы. В результате молекулярного наслаивания хлориды закрепляются на поверхности кремнезема и далее сера

по донорно-акцепторному механизму взаимодействует с модифицированной поверхностью SiO_2 [3]. В результате такого «двойного взаимодействия», обусловленного формированием новых химических связей и образованием оптимальной макроструктуры, появлением взаимодействия между серным вяжущим, наполнителем и заполнителем, формируются материалы с высокими механическими свойствами. Образование сульфидов при взаимодействии хлоридов цинка, железа или алюминия, как с серным компонентом, так и с аморфным диоксидом кремния, было подтверждено теоретическими (квантово-химическими) методами исследования и современными экспериментальными методами анализа (ИК-спектроскопия, ЭПР, РФА).

Полученные СКМ обладают прочностью на сжатие до 70 МПа. Для материалов оптимального состава было определено водопоглощение, устойчивость к действию агрессивных сред, плотность.

Технология получения СКМ может быть реализована за счет модернизации существующей производственной базы и осуществляется в несколько стадий: измельчение и сушка наполнителя; модифицирование аморфного диоксида кремния, входящего в состав наполнителя, активирующей электрофильной добавкой; смешение модифицированного наполнителя с заполнителем; получение серного расплава; сульфидирование силикатного компонента путем смешения его с серным расплавом; укладка или заливка полученной массы в формы с последующим прессованием под давлением.

СКМ могут применяться в конструкциях зданий и сооружений, в период эксплуатации которых предъявляются повышенные требования по стойкости к агрессивным средам, морозо- и атмосферостойкости, непроницаемости. Такие конструкции применяются в промышленных, сельскохозяйственных, складских сооружениях как для сыпучих, так и для жидких материалов. Наиболее перспективны СКМ для изготовления: элементов дорожных покрытий (плиты, тротуарные плитки, торцовые шашки, бортовые камни, дорожные ограждения); конструкций, подверженных солевой агрессии (полы, сливные лотки, фундаменты); инженерных сооружений (коллекторные кольца, канализационные трубы, очистные сооружения); футеровочных блоков и ряда других конструкций.

Список литературы

1. Бараева Л.Р., Юсупов Р.А., Ахметова Р.Т., Ахметов Т.Г. Выбор оптимальной модифицирующей добавки при получении сульфидных композиционных материалов // Вестник Казанского технологического университета. 2011. №17. С.61 – 63.

2. Ахметова Р.Т., Бараева Л.Р., Юсупова А.А., Сабахова Г.И., Хацринов А.И., Ахметова А.Ю. Хлориды некоторых переходных металлов как активаторы сырьевых материалов в технологии сульфидов // Научная сессия: аннотации сообщений. Казань: Изд-во КНИТУ, 2016. С.34.

3. Бараева Л.Р., Ахметова Р.Т., Юсупова А.А., Хацринов А.И., Лыгина Т.З., Ахметова А.Ю. Квантово-химическое исследование механизма образования сульфидов из серы и активатора - хлорида железа // Фундаментальные исследования. 2014. № 11–10. С. 2125 – 2129.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТИТАНА С ГАЗОМ SiO ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Беляев И. М.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

belyaev-im@chemi.komisc.ru

Перспективным подходом к созданию защитных покрытий различного назначения может служить силицирование материалов с участием газа SiO. Особенность использования SiO в качестве силицирующего реагента состоит в том, что этот низший оксид кремния сублимирует при 1200 – 1250°C. Поэтому проведение лабораторных высокотемпературных исследований с участием SiO требует защиты печного оборудования от нежелательной конденсации паров SiO при охлаждении. В частности, для химического улавливания SiO можно использовать засыпки активированного угля. Однако это сопровождается обогащением газовой фазы газом CO, что увеличивает нагрузку на вакуумную систему. Вследствие этого целесообразно проводить химическое связывание SiO с поглотителями без образования побочных газообразных продуктов. Для этого в качестве газопоглотителя SiO можно использовать нераспыляемые порошки металлов, их сплавы или пористые изделия на их основе. Например, в условиях вакуума часто применяют поглотители на основе титана.

В данной работе исследован процесс химического связывания газа SiO с титаном при его термообработке в атмосфере SiO при 1350°C в условиях вакуума. В качестве объектов исследования использовались титановые полоски ВТ-1.00 (ширина 2 – 3 мм, толщина 80 – 100 мкм) и титан ТПП-8 (фракция – 0.16 мм). Для создания газовой атмосферы SiO использовалась компактированная реакционная смесь Si+SiO₂ в соотношении 1:1. Термообработку образцов проводили в многосекционном реакторе, собранном из вложенных друг в друга стеклоуглеродных тиглей, соединенных между собой газопроводящими

каналами. Реактор с образцами титана и смесью Si+SiO₂ помещали в зону нагрева камерной вакуумной электропечи. Режим термообработки включал в себя нагрев со скоростью 1000 – 2000°С/час, изотермическую выдержку при 1350°С в течение 15-60 минут, охлаждение со скоростью 2000°С/час. Установлено, что основным продуктом взаимодействия титана с газом SiO является силицид титана состава Ti₅Si₃O_x (0<x<1). Выявлено, что фаза Ti₅Si₃O_x формируется на поверхности титановых полосок в виде пористого слоя, толщина которого зависит от продолжительности термообработки, а в структуре титана образуется твердый раствор TiO_x (0<x<0.5).

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. П.В. Истомину и к.х.н. Е.И. Истоминой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы УрО РАН (проект №15-6-3-42) с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования (ЦКП) «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

СОЗДАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И КЕРАМИЧЕСКИХ НАНОПОЛНИТЕЛЕЙ

Борисова Р.В., Охлопкова Т.А., Голиков А.Н., Миронова С.Н.

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова

brv0901@yandex.ru

Разработка новых морозостойких полимерных композиционных материалов (ПКМ) с высокими значениями эксплуатационных характеристик является одной из актуальных задач современного материаловедения. Надежность машин и механизмов, эксплуатируемых в Сибири и на Крайнем Севере, зависит от решения этих задач. Применение нанополнителей в качестве модификаторов сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) позволяет разработать универсальные материалы для узлов, пригодные для эксплуатации практически в любых средах в широком диапазоне рабочих температур. Особые перспективы открываются при использовании нанокomпозитов на основе СВМПЭ в узлах трения машин, эксплуатируемых в северных регионах РФ. Актуальность работы обусловлена необходимостью создания новых полимерных композиционных материалов для эксплуатации в экстремальных условиях Севера.

Неотъемлемой частью исследований в области разработки новых наноматериалов является установление корреляции "способы получения – структура – свойство". Функциональные характеристики наноматериалов определяются их структурной организацией в нанометровом диапазоне, что является весьма сложной задачей для изучения различными методами. Особую роль в изучении сложноорганизованных наноматериалов приобретают комплексные подходы, объединяющие различные методы исследования [1, 2].

Целью данной работы является разработка полимерных нанокомпозитов (ПНК) с улучшенными эксплуатационными свойствами на основе СВМПЭ и неорганических нанонаполнителей. В качестве объектов исследований были использованы СВМПЭ марки Ticona GUR 4022 с молекулярной массой 5 млн. г/моль и нанопорошки сферических оксидов и нитридов алюминия и кремния (Emfutur Technologies, Берлин). ПНК получали путем совмещения компонентов системы в жидкой фазе под действием ультразвуковых колебаний. Содержание наполнителей варьировали от 0,1 до 2 масс. %, поскольку большее наполнение приводит к существенному снижению прочностных показателей. Механические исследования проводили на испытательной машине Shimadzu AGS-J по ГОСТ 11262-80. Исследование надмолекулярной структуры ПНК проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-7800F (Япония). Исследование надмолекулярной структуры ПНК проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-7800F (Япония). Термополевой катод типа Шоттки обеспечивает более точный анализ исследуемых структур при больших токах зонда и позволяет получать высокое разрешение при малых ускоряющих напряжениях (~2кВ). Такие условия съемки благоприятны для полимерных материалов, которые достаточно легко плавятся под воздействием больших напряжений.

Механические испытания ПНК на основе СВМПЭ показали эффективность использования малых добавок НЧ. Зарегистрировано повышение прочности на 20 – 25%, пластичности материала на 15 – 20%. В таблице 1 представлены физико-механические характеристики исходного полимера и ПНК на его основе с нитридом алюминия.

Таблица 1. Деформационно-прочностные характеристики ПНК на основе СВМПЭ

Состав ПНК	Средний размер НЧ, нм	Концентрация НЧ, мас. %	Плотность, г/см ³	Твердость, Н/мм ²	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
СВМПЭ 4022	-	0	0,930	35,3	34	311

СВМПЭ + AlN	35	0,05	0,934	35,4	42	360
		0,1	0,934	41,2	40	330
		0,5	0,937	45,1	39	325
		1,0	0,938	40,8	37	316
		2,0	0,938	39,4	37	313

Оптимум концентрации по механическим свойствам для аморфных НЧ является 0,1 - 0,5 масс. %, для кристаллических НЧ – 1 масс.%.

Надмолекулярная структура ПНК с таким содержанием характеризуется как однородная, плотноупакованная со сферолитами правильной формы (Рис.1).

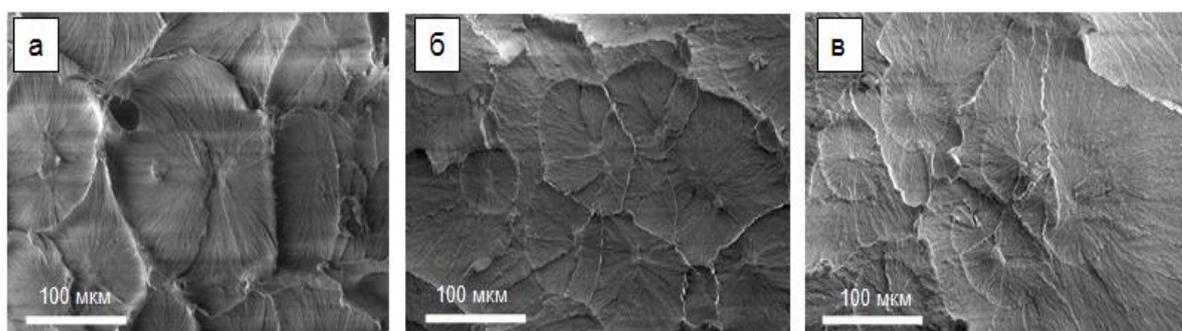


Рис. 1. Надмолекулярная структура СВМПЭ + 0.5 масс. % НЧ: оксида кремния (а), нитрида кремния (б), нитрида алюминия (в)

Разработаны новые составы ПНК с улучшенными механическими свойствами на основе СВМПЭ и неорганических наноразмерных соединений. Показано, что использование нанонаполнителей в качестве структурирующих модификаторов в количестве до 1 масс. % приводит к увеличению деформационно-прочностных характеристик ПНК по сравнению с исходным полимером.

В результате исследований выявлена «организационная», структурообразующая функция наноразмерных неорганических оксидов в полимерных материалах. Показано, что подбором различных по природе наномодификаторов, варьированием их составов и концентраций в полимерной матрице можно создавать гетерогенные системы с регулируемой структурной самоорганизацией, определяющей эксплуатационные свойства полимерных композиций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Главы Республики Саха (Якутия) для молодых ученых, специалистов и студентов на 2016 год (№105-РГ от 8

февраля 2016 г.), гранта РФФИ по проекту № 16-33-00300, Государственного задания Министерства образования и науки РФ № 11.512.2014/К от 18.07.14.

Список литературы

1. Рыжонков Д.И. Наноматериалы: учебное пособие. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 365 с.
2. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН-ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИИ

Ваганов-Вилькинс А.А.

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

provolento@mail.ru

Оксидные покрытия, формируемые на вентильных металлах и сплавах методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО), находят применение как функциональные материалы, в том числе для защиты изделий от коррозии и механического износа [1]. Введение полимеров в оксидные слои позволяет заметно поднять уровень их практически значимых свойств: гидрофобность; антифрикционность; износостойкость; коррозионностойкость [2].

В работе [3] нами был предложен одностадийный подход формирования методом ПЭО политетрафторэтилен (ПТФЭ)-оксидных покрытий на алюминии в электролитах суспензиях-эмульсиях. Покрытия, формируемые в электролитах суспензиях-эмульсиях с частицами ПТФЭ, коренным образом отличались по строению от традиционных оксидных покрытий. Если последние построены преимущественно из оксидов металлов, то полученные нами покрытия имели слоистое строение. Такие слоистые покрытия в области контакта с металлом имеют слой близкий по составу к оксидному покрытию толщиной ~10 мкм, формируемому в базовом электролите, в нашем случае, электролите состава $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$. Выше располагается слой толщиной ~80 мкм, содержащий в основном углерод, кислород и фтор. Например, при концентрации в электролите порошка ПТФЭ 40 г/л были сформированы покрытия толщиной ~40 мкм, содержащие, по данным микрозондового анализа, ат. %: 69.9C; 24.7O; 1F; 1.5Al; 2.9Si. Когда концентрация порошка составляла 60 г/л, были сформированы покрытия толщиной ~80 мкм состава ат. %: 58.1C; 12.1O; 29.2F; 0.6Si.

Такие покрытия имеют развитую поверхность с порами размером в десятки микрон. Температурная обработка образцов при 200°C приводит к заполнению пор полимером, что способствует резкому повышению противокоррозионных характеристик покрытий.

Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, поверхность сформированных покрытий включает в состав преимущественно алифатический углерод (связи С-С, С-Н), окисленный углерод, присутствуют пики CF_2 , подтверждающие наличие в покрытиях политетрафторэтилена (рис. 1а, б). После травления поверхности покрытий аргоном (снятие слоя толщиной ~3 нм) в спектре углерода наблюдаются слабые пики, соответствующие группам CF, т.е. продуктам деструкции ПТФЭ (рис.1в). Аналогичные проявления наблюдаются и в спектре фтора (рис. 1г).

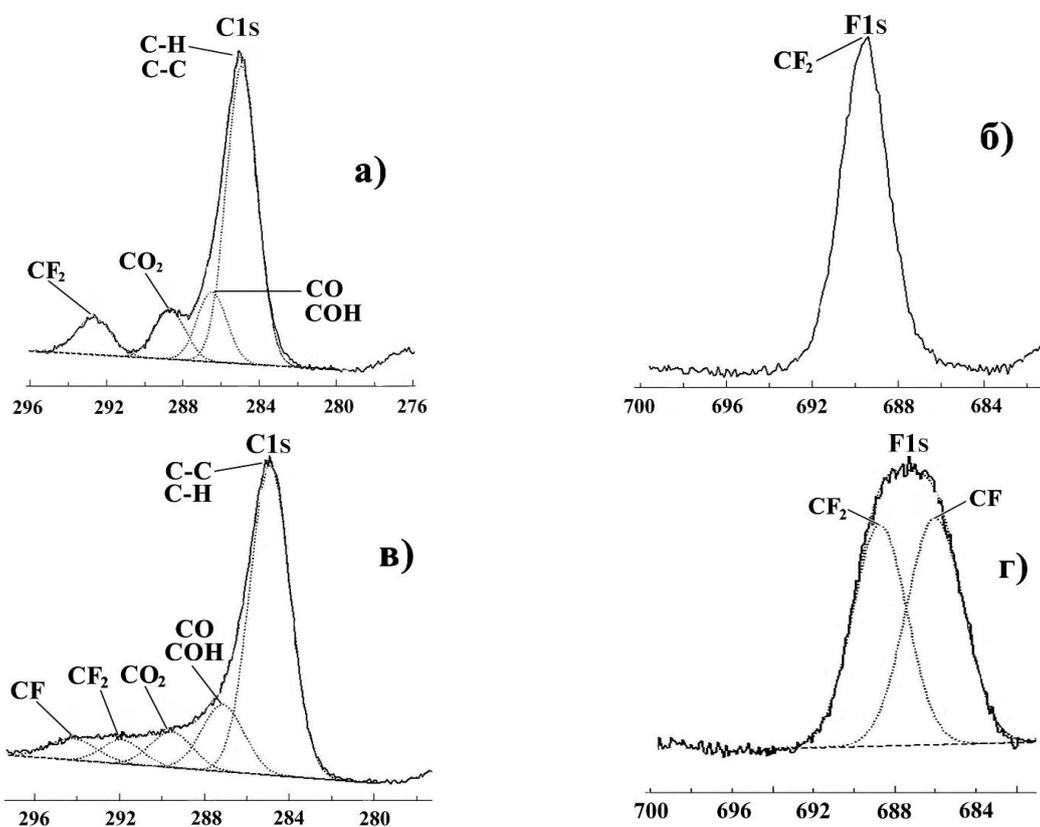


Рис. 1. Рентгеноэлектронные спектры углерода и фтора до (а, б) и после травления аргоном на глубину ~3 нм (в, г). Покрытия сформированы на сплаве алюминия АМг5 в электролите, содержащем 60 г/л порошка ПТФЭ

Согласно работе [4], дисперсный порошок ПТФЭ (марки ФОРУМ) представляет собой смесь перфторуглеродов с числом атомов углерода в цепи от C5 до C70. В масс-спектрах перфторуглеродов присутствуют две серии ионов – для насыщенных и ненасыщенных компонентов, а сами спектры почти не отличимы для соединений с разным числом атомов углерода в цепи. Установлено, что для насыщенных компонентов наиболее

интенсивным является ион с m/z (отношение массы иона к его заряду) $69(\text{CF}_3^+)$, а для ненасыщенных фторуглеродов – с m/z $131(\text{C}_3\text{F}_5^+)$. Интенсивные ионы для «алкановой» серии – это ионы с m/z 69, 119, 169, 219 и далее, для «алкеновой» – с m/z от 131, 181, 231, 281 и далее. Разница в массе основных ионов этих двух серий составляет 50 единиц, что равно значению массы группы CF_2 .

На общей хроматограмме, полученной для композиционного ПТФЭ-оксидного покрытия методом пиролитической хромато-масс-спектрометрии, рассмотреть пики, относящиеся к ПТФЭ, затруднительно, так как на них накладываются пики, соответствующие силиоксан-акрилатному сополимеру (рис. 2). Однако по масс-спектрам композиционного политетрафторэтилен-оксидного покрытия отчетливо определяются ионы, относящиеся к насыщенным и ненасыщенным фторуглеродам, силиоксан-акрилатному сополимеру и продуктам их деструкции (рис. 3).

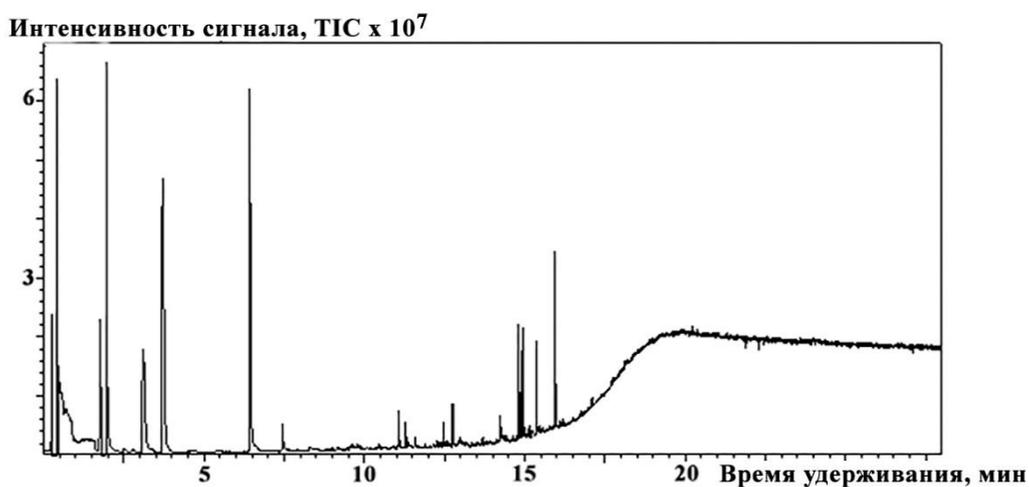
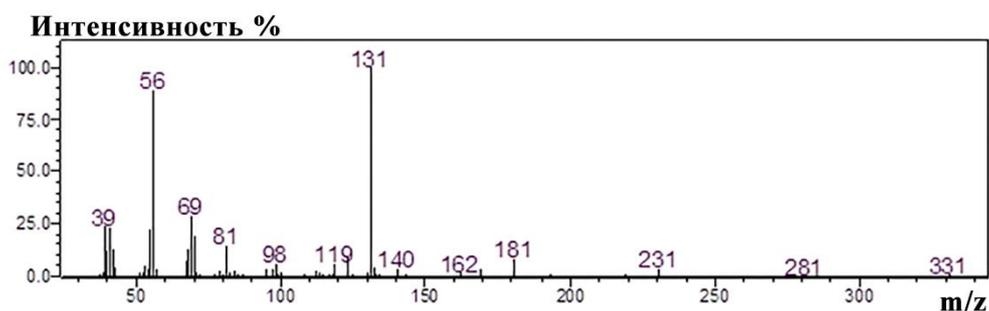


Рис. 2. Хроматограмма ПТФЭ-оксидного покрытия на алюминии



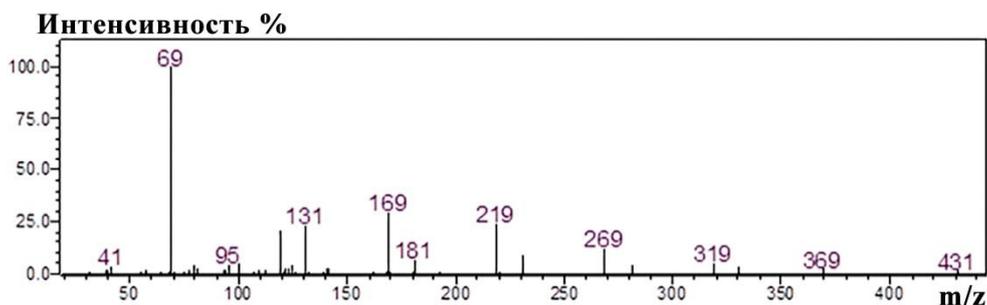


Рис. 3. Масс-спектры для ПТФЭ-оксидного покрытия

Список литературы

1. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б. и др. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). М.: ЭКОМЕТ, 2005. 368 с
2. Guo J., Wang L., Wang S.C. et al. Preparation and performance of a novel multifunctional plasma electrolytic oxidation composite coating formed on magnesium alloy // J. Mater. Science. 2009. V. 44. P. 1998-2006.
3. Патент РФ №2483144 Способ получения композитных полимер-оксидных покрытий на вентильных металлах и их сплавах / Руднев В.С.
4. Павлов А.Д., Суховерхов С.В., Цветников А.К. Использование пиролитической хроматомасс-спектрометрии для определения состава Форума и его фракций // Вестник ДВО РАН. – 2011. № 5. – С. 72–75.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СУСПЕНЗИЙ-ЭМУЛЬСИЙ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ НА АЛЮМИНИИ И ТИТАНЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Ваганов-Вилькинс А.А.

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

provolento@mail.ru

Недавно нами предложено применять для введения политетрафторэтилена (ПТФЭ) в покрытия, формируемые методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО), электролиты суспензии-эмульсии [1-3], по аналогии с приемами, используемыми в темплатном синтезе [4]. В последнем случае нужные частицы или химические соединения вводят в состав гидрофильно-гидрофобных мицелл, которые осаждают на нужную подложку с последующим отжигом для удаления органических соединений. В результате частицы

распределяются по поверхности в геометрии, определяемой размерами и концентрацией мицелл и частиц.

Такой подход может быть использован как для непосредственного осаждения частиц на уже сформированное ПЭО-покрытие, так и для приготовления нерасслаивающихся электролитов с гидрофобными полимерами и введения последних в покрытия в процессе ПЭО-обработки.

Данная идея была проверена при формировании покрытий с ПТФЭ и графитом [1-2]. Покрытия формировали в водном электролите $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ с введенными силоксан-акрилатной эмульсией и дисперсными частицами ПТФЭ (~1 мкм) или графита (~50 мкм). В обоих случаях были получены покрытия, насыщенные углеродом (до 70 ат.%). Рентгенофазовый анализ подтвердил наличие в их составе ПТФЭ или графита. Наличие ПТФЭ делало покрытия износостойкими и гидрофобными, краевой угол смачивания водой достигал 90 – 105°.

Для развития данной идеи в электролиты вводили разнородные порошки оксидов V_2O_5 , Al_2O_3 , V_2O_3 и карбида TiC размером частиц 1– 4 мкм. Готовый электролит представлял собой сложную эмульсию-суспензию с дисперсной фазой из твердых частиц, находящихся в «оболочке» силоксан-акрилатной эмульсии, предотвращающей образование крупных агрегатов частиц и придающей поверхности частиц отрицательный заряд.

Установлено, что частицы встраиваются в формируемые методом ПЭО на алюминии и титане покрытия, заметно меняя морфологию поверхности (рис. 1). Среднее содержание металлов и неметаллов дисперсных частиц в условиях эксперимента в поверхностной части покрытий составляло около 1– 2.5 ат.%.

Исследованные более детально V-содержащие покрытия имеют фрагментарное, возможно, слоистое строение поверхностной части покрытий. На поверхности чередуются участки, состоящие преимущественно из углерода, с участками, содержащими наряду с углеродом, ванадий и кремний (рис. 2).

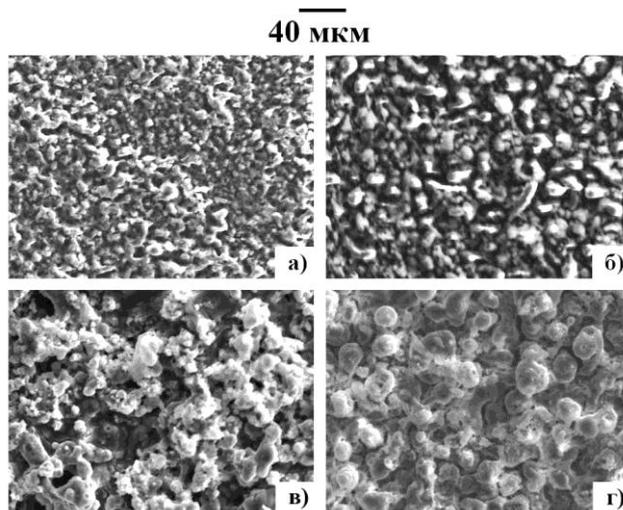


Рис.1. Влияние состава электролита на морфологию поверхности покрытий, сформированных на алюминии. Электролит: (а) $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ (исходный); (б) исходный+эмульсия; (в) исходный+эмульсия+ V_2O_5 ; (г) исходный+эмульсия+ V_2O_3

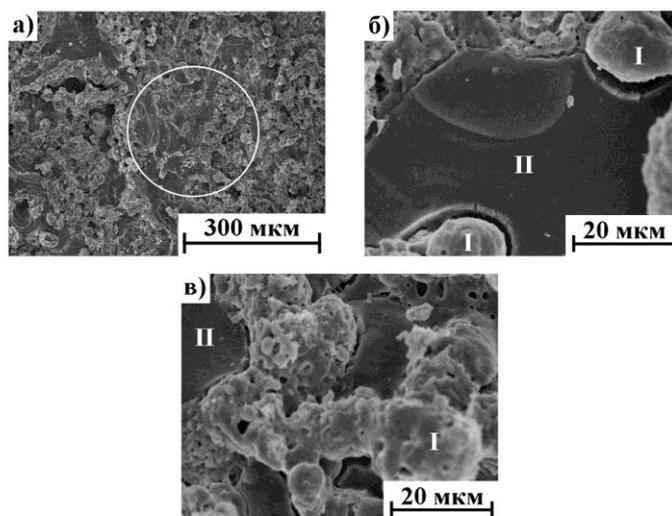


Рис. 2. Изображение поверхности покрытия, сформированного в электролите суспензия-эмульсия с оксидом ванадия (а) и отдельных фрагментов поверхности (б, в), полученное на электронном сканирующем микроскопе. I и II – характерные фрагменты поверхности

В целом, полученные экспериментальные данные, как и результаты работ [1, 2], показывают, что подход с применением электролитов суспензий-эмульсий перспективен для встраивания в покрытия различных по природе частиц и полимеров. Такие покрытия могут представлять интерес, в зависимости от природы вводимых частиц, их состава и строения в качестве защитных, антифрикционных, для применения в катализе в качестве магнитных материалов и др.

Отметим, что полученные средние содержания в покрытиях металлов и неметаллов, входящих в состав дисперсных частиц, примененных в экспериментах, по-видимому, можно регулировать, например, отношением концентраций частиц оксидов/эмульсия в электролите, токовыми и временными параметрами ПЭО-процесса. Используемые в данном исследовании соотношения и параметры выбраны на основе оценочных экспериментов. Отметим также, что подход дает принципиальную возможность формировать покрытия определенного сложного состава, вводя в электролит суспензию-эмульсию одновременно несколько разных по природе дисперсных частиц, например, полимеры + оксиды и т.д.

Список литературы

1. Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А., Недозоров П.М. и др. Гибридные политетрафторэтилен-оксидные покрытия на алюминии и титане, сформированные методом плазменно-электролитического оксидирования // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. №1. С. 95.
2. Руднев В., Устинов А. Ю., Ваганов-Вилькинс А. А. и др. Получение плазменно-электролитическим оксидированием политетрафторэтилен- или графитсодержащих оксидных слоев на алюминии и титане и их строение // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. №6. С. 1033.
3. Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А., Цветников А.К. и др. Некоторые характеристики композитных политетрафторэтилен-оксидных покрытий на алюминиевом сплаве // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 1. С. 112–126.
4. Papunov E.K., Mayorov V.Yu., Palamarchuk M.S., Bratskaya S.Yu., Avramenko V.A. Sol – gel synthesis of porous inorganic materials using «Core - Shell» latex particles as templates // Journal Sol-Gel Science Technology. 2013. V. 68. № 3. P. 374–386.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ АНИЛИНО- И АНИЛИНО-МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ АКТИВАЦИИ КАТОДА

Висурханова Я.А., Павленко Н.А., Музаппарова А.А., Иванова Н.М.

Институт органического синтеза и углехимии РК, г. Караганда

yakhashovda@mail.ru

Полимеры, допированные солями металлов или наночастицами металлов, приобретают новые физико-химические свойства, определяющие их использование в

качестве полупроводниковых материалов, сенсоров, катализаторов и др. В электрокаталитических системах хорошо зарекомендовали себя полимер-металлические композиты, полученные на основе электропроводящих полимеров и, в частности, полианилина [1]. В выполненных нами ранее исследованиях было показано, что применение как проводящего полианилина [2], так и непроводящих бензогуанамино- и меламиноформальдегидных полимеров [3], допированных хлоридом меди, для активации катода в электрогидрировании органических соединений сопровождается электрохимическим восстановлением катионов меди до металлической меди Cu^0 , частицы которой выступают катализаторами.

Целью данной работы является получение медьсодержащих композитов на основе анилина и анилино-меламиноформальдегидных полимеров (АФП и АМФП) пропиточным методом и изучение их каталитической активности в электрогидрировании *орто*-нитроанилина (*o*-НА).

Синтез АФ-полимера осуществлен по известной методике поликонденсации анилина с формальдегидом (в отношении 1:1,5) в солянокислой среде с последующим высаживанием полимера гидроксидом натрия. Меламиноформальдегидные полимеры получают, наоборот, в нейтральной или щелочной среде с последующим добавлением кислоты для образования из метилольных производных более разветвленных полимеров с кислородными и метиленовыми мостиками. Поэтому для получения смешанного АМФ-полимера (с исходным соотношением мономеров 1:1) методики синтеза АФ- и МФ-полимеров были объединены с дополнительным введением в реакционную смесь гидроксида натрия. Термическая обработка АФ- и МФ-полимеров при 200° и 180° , соответственно, приводит к созданию полимерных материалов, стойких в среде водно-спиртово-щелочного католита, используемого нами в электрогидрировании органических соединений.

Медьсодержащие металлополимерные композиты на основе АФ- и АМФ-полимеров были получены пропиточным методом при выдерживании полимера в растворе соли металла для осуществления адсорбционного взаимодействия катионов металла с полимером. Сорбцию катионов меди данными полимерами проводили из растворов CuCl_2 при разных значениях рН и с применением предварительной ультразвуковой обработки полимера. Остаточное содержание меди в фильтрах было определено методом комплексометрического титрования, по разнице с исходным – вычислено содержание меди в композитах (таблица 1).

Таблица 1. Характеристики композитов АФП+CuCl₂ и АМФП+CuCl₂ и данные по извлечению меди

Композиты	рН при сорбции катионов Cu ²⁺	Масса композита, г	Исх. содержание Cu ²⁺ в водном растворе CuCl ₂	Содержание меди в композите	Извлечение меди, %
АФП + 5%CuCl ₂	4	4,20	1,18	1,11	94,1
АФП + 5%CuCl ₂ + УЗО	4	4,35	1,18	0,67	56,8
АФП + 5%CuCl ₂	6	4,05	1,18	1,07	90,7
АФП + 5%CuCl ₂	7	5,23	1,18	0,94	79,7
АФП + 5%CuCl ₂ + УЗО	7	5,11	1,18	1,00	84,7
АФП + 5%CuCl ₂	10	4,96	1,18	0,81	68,6
АФП + 5%CuCl ₂ + УЗО	10	5,38	1,18	1,11	94,1
АМФП + 5% CuCl ₂	4	5,77	1,18	0,83	70,3
АМФП + 5% CuCl ₂ + УЗО	4	5,74	1,18	0,85	72,0
АМФП + 5% CuCl ₂	6	4,98	1,18	0,60	50,8
АМФП + 5% CuCl ₂ + УЗО	6	4,66	1,18	0,58	49,1
АМФП + 5% CuCl ₂	8	6,63	1,18	1,15	97,4
АМФП + 5% CuCl ₂ + УЗО	8	7,53	1,18	1,16	98,3
АМФП + 5% CuCl ₂	10	5,61	1,18	1,14	96,6
АМФП + 5% CuCl ₂ + УЗО	10	4,41	1,18	1,07	90,7

Согласно приведенным данным, наиболее полно извлечение меди АФ-полимером (без УЗО) происходит при рН= 4 (94,1%) и несколько меньше – при рН= 6 (90,7%). В нейтральной (рН= 7) и щелочной (рН= 10) средах лучше сорбирует катионы меди АФ-полимер, обработанный ультразвуком. Без применения УЗО извлечение меди снижается с повышением рН водного раствора CuCl₂. И, наоборот, применение УЗО исходного АФ-полимера способствует сорбции меди. Извлечение меди смешанным АМФ-полимером (таблица 1) оказалось выше при рН= 8 и 10. Очевидно, при фильтровании в этих композитах задерживается нерастворимый гидроксид меди или продукты его распада – оксиды меди. Применение УЗ-обработки исходного АМФ-полимера заметного влияния на извлечение меди не оказывает.

Синтезированные композиты АФП+CuCl₂ и АМФП+CuCl₂ были исследованы на проявление ими электрокаталитической активности в электрогидрировании *o*-НА (таблица 2). Эксперименты проводили в диафрагменной электрохимической ячейке, разделенной на анодную и катодную части мембранной диафрагмой. В качестве анода использовали платиновую сетку, катода – медную пластину, плотно прилегающую ко дну электролизера и служащую подложкой для наносимого полимер-металлического композита как катализатора (массой 1 г). Сила тока составляла 1,5 А, температура 30°С. В качестве анолита использовали 60 мл 20 %-го раствора NaOH, католита – 65 мл 2%-ного NaOH с добавлением 15 мл этилового спирта.

Таблица 2. Электрокаталитическое гидрирование *o*-НА на композитах АФП+CuCl₂ и АМФП+CuCl₂

Композиты	рН раствора в CuCl ₂	Содержание меди в 1 г композита	W, мл H ₂ /мин (α=0,25)	η, % (α=0,25)	α, %
Сu-катод	-	-	3,3	31,7	84,0
АФП+5%CuCl ₂	4	0,264	4,4	43,3	89,5
АФП+5%CuCl ₂ + УЗО	4	0,154	4,2	40,5	88,3
АФП+5%CuCl ₂	6	0,264	5,6	55,2	99,8
АФП+5%CuCl ₂	7	0,180	4,3	41,1	88,3
АФП+5%CuCl ₂ + УЗО	7	0,196	6,1	58,3	89,8
АФП+5%CuCl ₂	10	0,163	4,2	40,0	73,8
АФП+5%CuCl ₂ + УЗО	10	0,206	3,9	37,2	85,7
АМФП + 5% CuCl ₂	4	0,144	1,4	12,7	65,7
АМФП+5% CuCl ₂ + УЗО	4	0,148	1,6	15,0	62,9
АМФП + 5% CuCl ₂	6	0,120	1,7	16,1	70,5
АМФП + 5% CuCl ₂	8	0,173	1,4	15,0	79,4
АМФП + 5% CuCl ₂	10	0,203	1,4	14,3	81,8

Согласно приведенным данным, электрохимическое восстановление *o*-НА на Сu-катоде проходит с низкой скоростью (W) и сравнительно высокой степенью превращения *o*-НА (α). При нанесении на поверхность катода АФП-композитов скорость гидрирования *o*-НА возрастает. При этом в случае АФП-композитов, полученных пропиткой полимера в нейтральных и слабокислых растворах CuCl₂, гидрирование осуществляется наиболее интенсивно. Заметно возрастает и конверсия *o*-НА (таблица 2). Основным продуктом гидрирования является *o*-фенилендиамин, что подтверждено хроматографическими анализами.

Применение для активации катода композитов на основе смешанного АМФ-полимера показало отсутствие у них электрокаталитических свойств. Рентгенофазовые анализы установили наличие в составах обоих типов композитов после гидрирования *o*-НА кристаллических фаз металлической меди (Cu⁰), служащей катализатором. Очевидно, в случае АМФП-композитов частицы Cu⁰ являются практически не доступными для гидрируемого вещества, а их присутствие в системе оказывает ингибирующее действие и на электрохимическое восстановление *o*-НА.

Список литературы

1. Подловченко Б.И., Андреев В.Н. Электрокатализ на модифицированных полимерами электродах // Успехи химии. 2002. Т.71, №10. С. 950 – 966.

2. Иванова Н.М., Соболева Е.А., Висурханова Я.А., Кириллос И.В. Электрокаталитическая активность полианилин-медных композитов в электрогидрировании *n*-нитроанилина // Электрохимия. 2015. Т.51. №2. С.197 – 204.

3. Visurkhanova Ya.A., Ivanova N.M., Tusupbekova G.K., Izbastanova D.S. Synthesis and characteristics of melamine formaldehyde composites // Adv. Mat. Research. 2014. Vol.1040. P.393 – 398.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ Sm-Ca-Co-Fe-O

Галайда А.П., Старцева А.А., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург

anastasia.galayda@yandex.ru

Целью настоящей работы является изучение фазовых равновесий, кристаллической структуры и физико-химических свойств сложных оксидов, образующихся в системе Sm-Ca-Co-Fe-O при температуре 1100°C и давлении кислорода $P_{O_2}=0.21$ атм.

Синтез образцов для исследования осуществлялся по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Отжиг образцов проводился при температуре 1100°C на воздухе с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав образцов контролировался рентгенографически.

Первым этапом работы явилось исследование фазовых равновесий в бинарных системах при температуре 1100°C на воздухе. В данных условиях было подтверждено образование ряда сложных оксидов, параметры которых приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры бинарных оксидов, существующих в системе Sm-Ca-Co-Fe-O

Система	Оксид	Пр.гр.	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β°
Sm-Ca-O	Sm ₂ O ₃	<i>C2/m</i>	14.177	3.633	8.847	99.960°
	Sm _{1.95} Ca _{0.05} O ₃		14.171	3.626	8.849	100.097°
	Sm _{1.9} Ca _{0.1} O ₃		14.173	3.625	8.849	100.110°
Sm-Co-O	SmCoO ₃	<i>Pbnm</i>	5.286	5.353	7.499	-
Sm-Fe-O	SmFeO ₃		5.400	5.593	7.708	-
		Sm ₃ Fe ₅ O ₁₂	<i>Ia3d</i>	12.526	-	-
Ca-Fe-O	CaFe ₂ O ₄	<i>Pbnm</i>	9.223	10.694	3.018	-
		Ca ₂ Fe ₂ O ₅	<i>Pcmm</i>	5.593	14.771	5.423

Следующим шагом в настоящем исследовании стало изучение фазовых равновесий в квазитройных системах. Согласно результатам РФА, в системе Sm-Fe-Co-O образуется ряд твердых растворов $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ в интервале составов $0 \leq x \leq 1.0$. Сложные оксиды данного ряда кристаллизуются в орторомбической ячейке пространственной группы *Pbnm*. Установлено, что при увеличении концентрации кобальта в образцах параметры и объем элементарной ячейки монотонно уменьшаются, что можно объяснить с точки зрения размерных эффектов.

По результатам РФА, из 37 образцов с различным содержанием металлических компонентов был построен изобарно-изотермический разрез диаграммы фазового состояния системы Sm-Co-Fe-O при 1100°C на воздухе (рис. 1).

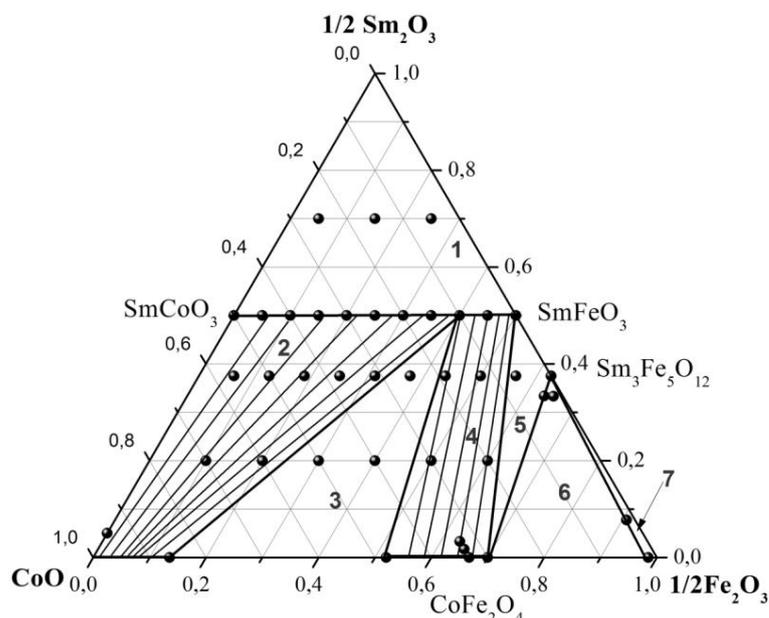


Рис. 1. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы

Sm-Co-Fe-O при 1100°C на воздухе: 1 - Sm_2O_3 , $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.0$); 2 - $\text{Co}_{1-u}\text{Fe}_u\text{O}$ ($0 \leq u \leq 0.13$), $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.2 \leq x \leq 1.0$); 3 - $\text{Co}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{O}$, $\text{Co}_{1.35}\text{Fe}_{1.65}\text{O}_4$, $\text{SmFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$; 4 - $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$), $\text{Co}_{1+v}\text{Fe}_{2-v}\text{O}_4$ ($-0.1 \leq v \leq 0.35$); 5 - SmFeO_3 , $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$; 6 - $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$, $\text{Fe}_{1.985}\text{Co}_{0.015}\text{O}_3$; 7 - $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Fe}_{2-w}\text{Co}_w\text{O}_3$ ($0 \leq w \leq 0.03$)

По данным РФА, в системе Sm-Ca-Co-O при 1100°C на воздухе образуется ряд твердых растворов $\text{Ca}_{3-y}\text{Sm}_y\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ с областью гомогенности $0.6 \leq y \leq 0.7$. Рентгенограммы полученных оксидов были проиндексированы в рамках ромбоэдрической элементарной ячейки (пр.гр. *R-3c*). Для всех однофазных оксидов рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Также в системе Sm-Ca-Co-O при 1100°C на воздухе образуется ряд твердых растворов состава $\text{Sm}_{2-z}\text{Ca}_z\text{CoO}_{4-\delta}$, существующий в интервале

$0.8 \leq z \leq 1$. Установлено, что сложный оксид $\text{SmCaCoO}_{4-\delta}$ кристаллизуется в тетрагональной ячейке структурного типа K_2NiF_4 , в то время как соединения с меньшим содержанием кальция имеют орторомбическую структуру (пр. гр. $Bmab$). В таблице 2 приведены параметры элементарных ячеек однофазных составов $\text{Sm}_{2-z}\text{Ca}_z\text{CoO}_{4-\delta}$, а также координаты атомов.

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки и координаты атомов оксидов $\text{Sm}_{2-z}\text{Ca}_z\text{CoO}_{4-\delta}$ ($0.8 \leq z \leq 1$)

	$\text{SmCaCoO}_{4-\delta}$	$\text{Sm}_{1.1}\text{Ca}_{0.9}\text{CoO}_{4-\delta}$	$\text{Sm}_{1.2}\text{Ca}_{0.8}\text{CoO}_{4-\delta}$		
Пр.гр.	$I4/mmm$	$Bmab$			
$a, \text{Å}$	3.719	5.265		5.280	
$b, \text{Å}$	3.719	5.302		5.331	
$c, \text{Å}$	11.873	11.833		11.850	
	z	y	z	y	z
(Sm,Ca)	0.3584	0.0049	0.3609	0.0060	0.3613
O1	0	0.2500	0.0087	0.2500	0.0101
O2	0.1919	-0.0381	0.1662	-0.0452	0.1680

пр.гр. $I4/mmm$: Sm/Ca – (0, 0, z); Co – (0, 0, 0); O1 – (0.5, 0, 0); O2 – (0, 0, z)

пр.гр. $Bmab$: Sm/Ca – (0, y , z); Co – (0, 0, 0); O1 – (0.25, 0.25, z); O2 – (0, y , z)

По данным РФА, из 53 образцов с различным содержанием металлических компонентов была построена диаграмма состояния системы Sm-Ca-Co-O при 1100°C на воздухе (рис. 2). Данная диаграмма содержит 11 фазовых областей.

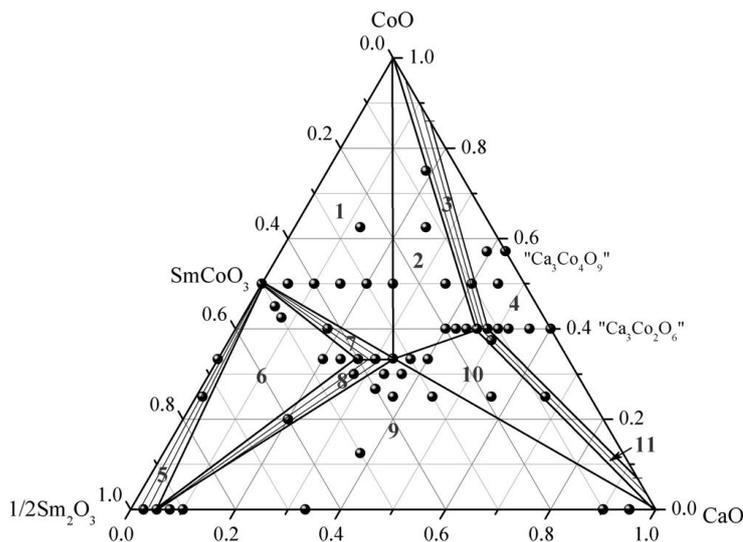


Рисунок 2 – Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы Sm-Ca-Co-O при 1100°C на воздухе: 1 – $\text{SmCoO}_{3-\delta}$, CoO, $\text{SmCaCoO}_{4-\delta}$; 2 – CoO, $\text{SmCaCoO}_{4-\delta}$, $\text{Ca}_{2.3}\text{Sm}_{0.7}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$; 3 – $\text{Ca}_{3-y}\text{Sm}_y\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($0.6 \leq y \leq 0.7$), $\text{Co}_{1-p}\text{Ca}_p\text{O}$ ($0 \leq p \leq 0.14$); 4 – $\text{Co}_{0.86}\text{Ca}_{0.14}\text{O}$, $\text{Ca}_{2.4}\text{Sm}_{0.6}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$, $\text{Ca}_{0.93}\text{Co}_{0.07}\text{O}$; 5 – $\text{SmCoO}_{3-\delta}$, $\text{Sm}_{2-z}\text{Ca}_z\text{O}_3$ ($0 \leq z \leq 0.1$); 6 – $\text{Sm}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{SmCoO}_{3-\delta}$, $\text{Sm}_{1.2}\text{Ca}_{0.8}\text{CoO}_{4-\delta}$; 7 – $\text{SmCoO}_{3-\delta}$, $\text{Sm}_{1-z}\text{Ca}_z\text{CoO}_{4-\delta}$

($0.8 \leq z \leq 1.0$); 8 – $\text{Sm}_{1-z}\text{Ca}_z\text{CoO}_{4-\delta}$ ($0.8 \leq z \leq 1.0$), $\text{Sm}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_3$; 9 – $\text{Sm}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{SmCaCoO}_{4-\delta}$, CaO ;
 10 – $\text{SmCaCoO}_{4-\delta}$, $\text{Ca}_{2.4}\text{Sm}_{0.6}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$, CaO ; 11 – $\text{Ca}_{3-y}\text{Sm}_y\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($0.6 \leq y \leq 0.7$), $\text{Ca}_{1-q}\text{Co}_q\text{O}$ ($0 \leq q \leq 0.07$)

В системе Sm-Ca-Fe-O было обнаружено существование твердых растворов состава $\text{Sm}_{1-p}\text{Ca}_p\text{FeO}_{3-\delta}$ в интервале $0 \leq p \leq 0.3$. Соединения данного ряда кристаллизуются в орторомбической ячейке пространственной группы *Pbnt*. Установлено, что параметры и объем элементарной ячейки монотонно уменьшаются, что может быть связано с изменением валентного состояния железа.

В ходе стабилизации соединений со структурой типа K_2NiF_4 был получен сложный оксид $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{FeO}_{4-\delta}$, кристаллизующийся в орторомбической ячейке (пр. гр. *Bmab*). Параметры элементарных ячеек сложных оксидов, образующихся в системе Sm-Ca-Fe-O, приведены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек сложных оксидов $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, ($0 \leq x \leq 0.3$) и $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{FeO}_{4-\delta}$

	$\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{FeO}_{4-\delta}$	$\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$	$\text{Sm}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$	$\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$
Пр.гр.	<i>Bmab</i>	<i>Pbnt</i>		
<i>a</i> , Å	5.386	5.399	5.398	5.399
<i>b</i> , Å	5.447	5.544	5.552	5.567
<i>c</i> , Å	12.027	7.686	7.689	7.696

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00958 А.

КЕРАМОМАТРИЧНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Герасимов Р.И., Протасов Д.Н., Вершинин Д.И.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

gerassimov.ruslan@gmail.com

Керамические материалы обладают комплексом свойств, позволяющим применять их в качестве конструкционных материалов, испытывающих существенные нагрузки. Как правило, керамика, используемая по вышеуказанному назначению, обладает высокими прочностью, твердостью и трещиностойкостью. Однако возможности использования керамических материалов зачастую лимитирует хрупкость керамики. С целью преодоления указанной проблемы керамические материалы модифицируют армирующей фазой.

Открытие углеродных нанотрубок (УНТ) в 70-х гг. прошлого века подтолкнуло исследователей к проведению многочисленных экспериментов по модифицированию свойств различных материалов, в том числе керамических. В последнее время проводится большое количество работ в системе «корунд – УНТ», например [1, 2]. Установлено, что за счет введения углеродных нанотрубок в корундовую матрицу можно достичь значительного увеличения коэффициента трещиностойкости материала. Причина значительного улучшения указанной характеристики кроется в специфическом строении углеродных нанотрубок, а также в их высоком уровне свойств, таких как модуль упругости и прочность.

К настоящему времени в указанной области достигнуты достаточно высокие результаты. Так, например, методом искрового плазменного спекания получены материалы, значения коэффициента трещиностойкости которых составляют $6,6 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ [2]. Более того, в настоящее время в нашей стране получен материал, значение трещиностойкости которого близко к $9,0 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ [3]. Кроме указанного способа, материалы в системе «корунд – УНТ» получают обжигом в вакууме. Такой метод является менее затратным, однако, считается, что с его помощью сложно получить материалы с большой долей УНТ, поскольку наличие нанотрубок ухудшает уплотнение материала. Недостатком метода искрового плазменного спекания является его значительная стоимость, однако он позволяет получить материал, характеристики которого превышают свойства материала, полученного обжигом в вакууме.

Целью настоящей работы является исследование возможности увеличения количества вводимых в композиционный материал углеродных нанотрубок и, как следствие, эксплуатационных характеристик за счет введения спекающих добавок эвтектического состава. Кроме того, поставлена задача увеличения энергоэффективности процесса синтеза материала посредством применения вакуумного спекания.

В качестве исходных компонентов использовали гидроксид алюминия, оксиды цинка, кремния и магния квалификации не ниже «хч». Основной компонент получали смешением гидроксида алюминия с добавкой MgO, после чего образовавшуюся смесь высушивали на воздухе при $85 \text{ }^\circ\text{C}$ и прокаливали при $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Материал спекающих добавок эвтектического состава подготавливали в соответствии с методикой, предложенной в работе [4].

В работе использовали многослойные углеродные нанотрубки, полученные в РХТУ им. Д. И. Менделеева методом осаждения метана на катализаторе при температуре $950\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Диаметр нанотрубок варьируется от 3 до 9 нм, зольность не превышает 5 %. Следует отметить, что использование многослойных углеродных нанотрубок в настоящем

случае является более целесообразным, поскольку отмечена их высокая сохранность по сравнению с однослойными в течение проведения технологического процесса. Диспергирование УНТ проводили в ультразвуковой ванне в среде этанола в соответствии с методикой, представленной в [1].

Пресс-порошок подготавливали смешиванием порошков корунда, модифицированного оксидом магния, добавки эвтектического состава и диспергированных УНТ. Смешивание проводили в шаровой мельнице в среде этанола в течение 8 ч. Полученную суспензию высушивали на воздухе при температуре 70 °С. В качестве временной технологической связки использовали 5 мас. % раствор ПВС, который выжигали после формования при температуре 600 °С в течение 1 ч. Образцы формовали по технологии полусухого прессования при давлении 100 МПа.

Обжиг образцов проводили в вакуумной шахтной печи при температурах 1500, 1550 и 1600 °С с изотермической выдержкой 2 ч. Разрежение внутри камеры составляло 10^{-5} – 10^{-6} Па.

На обожженных образцах определяли линейную усадку, среднюю плотность, открытую пористость, предел прочности при изгибе и коэффициент трещиностойкости. Обозначенные характеристики образцов, обожженных при 1600 °С, представлены в табл. 1.

Отмечено, что с повышением содержания добавки эвтектического состава, образующей в процессе спекания жидкую фазу, улучшается качество спекания, т.е. снижается открытая пористость, увеличиваются усадка и средняя плотность. Наблюдается возрастание коэффициента трещиностойкости при введении нанотрубок, при этом характер его возрастания аналогичен тенденциям, представленным в работе [1].

Таблица 1. Характеристики материалов в системе «корунд – добавка – УНТ»

Состав	Линейная усадка, %	ρ_0 , г/см ³	P_0 , %	$\sigma_{изг}$, МПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
Корунд – добавка	19,2	3,49	12,8	210	2,8
Корунд – добавка	23,0	3,72	0,5	225	3,1
Корунд – добавка – УНТ	25,0	3,71	0,7	220	4,7
Корунд – добавка – эвтектика	25,3	3,72	0,3	240	5,2

Наиболее интересным, с точки зрения дальнейших исследований, представляется тот факт, что наличие углеродных нанотрубок в присутствии жидкой фазы не ухудшило процесс спекания. Более того, при введении УНТ можно наблюдать улучшение свойств, характеризующих процесс спекания. Указанный результат позволяет сделать заключение о перспективности продолжения исследований данной системы для достижения заявленной цели.

Список литературы

1. Зараменских К.С. Получение углеродных нанотрубок и армированных керамических композитов: дис. ...к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 166 с.
2. Yamamoto G. Carbon Nanotube Reinforced Alumina Composite Materials // Composites and Their Properties. 2012. V. 5. № 23. P. 483 – 502.
3. Федосова Н.А. Керамический композиционный материал с углеродными нанотрубками, полученный по технологии искрового плазменного спекания // Стекло и керамика. 2015. № 1. С. 14 – 17.
4. Макаров Н.А. Керамика на основе Al_2O_3 и системы $Al_2O_3 - ZrO_2$, модифицированная добавками эвтектических составов: дис. ...докт. техн. наук. М., 2001. 394 с.

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА, ДИСПЕРСИОННО-УПРОЧНЕННАЯ ЧАСТИЧНО СТАБИЛИЗИРОВАННЫМ ДИОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ

Гит С.М., Лукин Е.С., Попова Н.А.

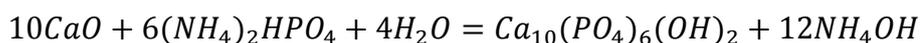
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г.Москва

svetlana.git@yandex.ru

В настоящее время в медицинском материаловедении существует потребность в создании новых видов биоматериалов на основе фосфатов кальция. Разработки в этой области связаны, прежде всего, с высокими потребностями в ортопедии, травматологии и реконструктивно-восстановительной хирургии, в материалах, которые будут обладать улучшенными свойствами и, в первую очередь, достаточной прочностью, не теряя при этом своих уникальных биосвойств, для лечения поврежденных костных тканей [1].

Целью данной работы является получение прочного композиционного материала на основе гидроксиапатита, дисперсионно-упрочненного частично стабилизированным диоксидом циркония.

В качестве исходных компонентов для получения гидроксиапатита методом механохимической активации были использованы $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и CaO , полученный из прекурсора соли карбоната кальция CaCO_3 путем термолиза [2]. Композицию брали в стехиометрическом соотношении, соответственно уравнению реакции:



Исходные компоненты механоактивировали в течение 15 минут в мельнице планетарного типа в барабанах из диоксида циркония с шарами из диоксида циркония. На исходных частицах при сухой механоактивации образуется барьерный слой продукта, который препятствует полному протеканию реакции и для его удаления в объем барабана, далее синтез проводили в жидкой среде в течение 30 минут.

Данный метод позволяет получать 100% фазу гидроксиапатита. Полученные осадки изучали методами ИК-спектроскопии и РФА. По данным ИК-спектроскопии, колебания функциональных групп (PO_4) в интервале $987 - 1110 \text{ см}^{-1}$ и $448 - 502 \text{ см}^{-1}$, соответствует фазе гидроксиапатита. Характерные пики на рентгенограмме соответствуют карточке JCPDS ICDD № 86-0740 гидроксиапатита. Значения приведены в таблице 1

Таблица 1. Значения пиков

2 Θ	10,915	25,872	28,154	29,149	31,973	32,275	33,157	34,167	40,110
Int.	125	361	112	198	999*	437	542	245	203

2 Θ	46,947	48,350	49,620	50,861	51,679	52,388	53,195	64,134	77,340
Int.	248	116	323	134	139	102	135	64	69

Часть осадка, полученного в ходе синтеза, для повышения удельной поверхности подвергали воздействию ультразвука при частоте 18 кГц, что позволило увеличить удельную поверхность с $85 \text{ м}^2/\text{г}$ (для осадка, не подвергавшегося ультразвуку) до $135 \text{ м}^2/\text{г}$ [3]. Диоксид циркония был получен методом совместного гетерофазного соосаждения, в качестве стабилизатора использовали оксид иттрия Y_2O_3 в количестве 3 моль. %. Для исследования влияния концентрации дисперсионно-упрочняющей фазы на керамические и механические свойства образцов были приготовлены составы с содержанием диоксида циркония в интервале от 10 масс. % до 20 масс. % (10, 15 и 20). Заготовки подвергали гидростатическому обжатию до 2 и до 4 кбар. Термообработку образцов проводили в

интервале температур от 1100°C до 1350°C (1100°, 1200° и 1350°) с выдержкой при конечной температуре 2 часа.

Таблица 2. Показатели прочности

Режим	15/30+10		15/30+15		15/30+20		15/30УЗК+10		15/30УЗК+15		15/30УЗК+20	
	$\sigma_{изг.}, \text{МПа}$											
Р,кбар	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4
1100°C	92	95	72	74	62	64	98	101	84	85	70	64
1200°C	97	99	80	82	64	66	103	107	84	87	71	89
1350°C	168	173	103	106	82	90	247	260	113	116	88	90

Таблица 3. Показатели открытой пористости

Режим	15/30+10		15/30+15		15/30+20		15/30УЗК+10		15/30УЗК+15		15/30УЗК+20	
	$P_o, \%$											
Р,кбар	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4
1100°C	11	7	26	16	23	17	9,4	8	13	9	19	16
1200°C	7	6	14	9	20	16	4,2	5	7	2,5	15	13
1350°C	0,8	0,1	7	3,1	12	11	0	0	2	0,3	4	2,1

Наилучшие значения предела прочности на изгиб, свыше 250 МПа, показали образцы состава 15/30 УЗК+10 (осадки, подготовленные по режиму 15 минут сухой механоактивации, 30 минут механоактивации в жидкой среде, подвергавшиеся ультразвуковому воздействию; концентрация упрочняющей фазы 10 масс.%), которые подвергались гидростатическому обжатию до 4 кбар и термообработке при данной температуре.

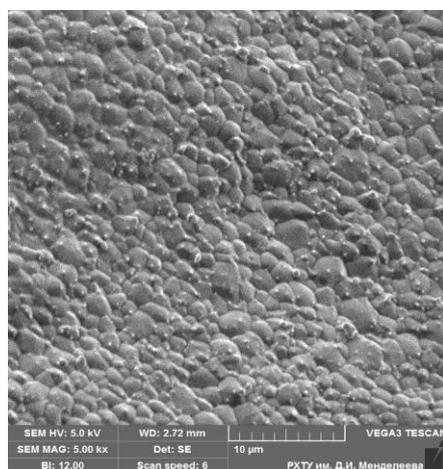


Рис. 1. Микроструктура образца 15/30 УЗК + 10, $T_{обжиг} = 1350^\circ\text{C}$

Микроструктура образца, 15/30 УЗК + 10 представлена зернами гидроксиапатита размером 200 нм, дисперсионно-упрочняющая фаза сегрегируется по границам зерен гидроксиапатита, образуя каркас (рисунок 1).

Таким образом, что для получения прочного композиционного материала на основе гидроксиапатита, дисперсионно-упрочненного частично стабилизированным диоксидом циркония необходимо: исходные порошки гидроксиапатита подвергать воздействию ультразвука, так как дополнительное воздействие на осадки повышает удельную поверхность порошков, делая их более дефектными, что повышает активность спекания, гидростатическое обжатие проводить до 4 кбар, диоксид циркония вводить в количестве 10 масс.%, термообработку проводить при температуре 1350°C.

Список литературы

1. Баринов С.М. Биокерамика на основе фосфатов кальция // М.: Наука, 2005. – 204 с.
2. Петракова Н.В. Влияние условий синтеза и спекания нанопорошков гидроксиапатита на формирование микроструктуры и свойств керамики: Автореф. дис. ... канд. тех. наук: М., 2014. 24 с.
3. Yeong K.C.B. Mechanochemical synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite from CaO and CaHPO₄ // Biomaterials. 2001. Vol. 22. Issue 20. P. 2705 – 2712.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИОЛОВОФЕНИЛСИЛОКСАНА В ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ

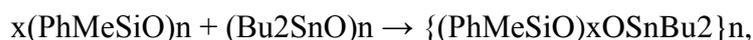
Кабанова А.В., Грибова В.В.

Дальневосточный федеральный государственный университет, г. Владивосток

alenska.mu2010@yandex.ru

Известно, что полимерные покрытия, содержащие природные силикаты были использованы для защиты металлов от коррозии [1]. Ранее было показано, что для получения высококачественных полимерных покрытий можно использовать композиции, в которых наполнителем служит природный цеолит, а в качестве модификатора связующего полимера – полиметаллорганилсилоксаны [2].

Нами были осуществлены синтез полидибутилоловометилфенилсилоксана по следующей схеме:



где $x=4.0$ (синтез 1)

Так как исходный полидибутилоксид олова не растворим в толуоле, то об окончании процесса судили по гомогенизации реакционной системы. Гомогенизация системы в синтезах 1-2 наступила по истечению 3,5 часов.

По внешнему виду продукт взаимодействия синтеза 1 представляет собой светло-желтое вещество, хорошо растворимое в большинстве органических растворителях, за исключением предельных углеводородов. Молекулярная масса соединения ≥ 5000 . Элементный анализ (таблица 1) показал количественное вхождение олова в состав полимерной цепи.

Таблица 1. Данные элементного анализа полученных соединений

№	Исх. соединения, соотношение	Фракция	Найдено, %		Si/Sn	Вычислено, %		Выход, %	
			Si	Sn		Si	Sn	Si	Sn
1.	$(\text{PhMeSiO})_n + (\text{Bu}_2\text{SnO})_n$ Si/Sn = 4.0		14.4	15.4	4.0	14.1	15.0	98.7	98.9
		1	15.4	13.5	4.8	14.9	13.2	58.0	47.9
		2	12.6	16.7	3.2	13.2	17.5	41.5	51.7

В ИК – спектрах полученного соединения присутствуют полосы поглощения в области 980 см^{-1} , что соответствует колебаниям связи Sn-O, также в районе 1429 см^{-1} (Si-Ph), 1464 см^{-1} (Sn-C), $3000 - 3100 \text{ см}^{-1}$ (CH в фенильном радикале), $2800 - 3000 \text{ см}^{-1}$ (C-H в алифатическом радикале). Присутствует полоса поглощения в районе 1125 см^{-1} , которая соответствует суммарной полосе поглощения связи Si-Oи Si-Ph, 1260 см^{-1} суммарная полоса поглощения связей Si-Oи Si-Me-. В области проявления силоксановой связи $1000 - 1100 \text{ см}^{-1}$ поглощение имеет сложную колебательную структуру, что свидетельствует о нерегулярном строении.

Для более систематического и широкого изучения защитных свойств покрытий были разработаны композиции на основе полистирола (ПС), в которых в качестве наполнителя использовали вермикулит, а в качестве модификаторов – полиоловофенилсилоксан, полифенилсилоксан, оксид олова (IV).

Получение полимерных покрытий исследуемых композиций проводили следующим образом: готовили раствор полистирола в толуоле (25%-ный раствор), вводили наполнитель

алюмосиликат (40 % по отношению к весу раствора смолы), затем вводили модификатор (3 % от веса предыдущего раствора). Образующуюся суспензию подвергали диспергированию на кавитаторе при частоте 200 Гц. Перед нанесением покрытия образцы стали-3 полировали, механически удаляя продукты коррозии, обезжиривали толуолом, обрабатывали 10%-ным раствором серной кислоты с добавкой тиомочевины.

На подготовленный и высушенный образец кистью наносили полимерное покрытие. После трехкратного нанесения покрытие сушили до постоянного веса на воздухе.

Коррозию стали-3 исследовали погружением пластин с защитным покрытием в морскую воду в течение длительного времени. Через определенные временные промежутки отбирали пробы и определяли содержание ионов железа. Полученные данные представлены в таблице 2. Определение скорости коррозии рассчитывали из данных таблицы по формуле:

$$V = \Delta m \cdot 10^3 / \rho \cdot S \cdot t,$$

где Δm – убыль массы (г), ρ – плотность (г/см³), S – площадь образца (30 см²) t – время (сутки)

Таблица 2. Коррозия образцов в морской воде при 20⁰ С в течение 9 месяцев

№	Состав покрытия	Дата отбора проб					Скорость коррозии (мм/год * см ²)
		12.03	4.04	16.04	30.05	12.12	
		Содержание ионов железа, мг/л					
1	Исходная сталь-3	2.8	28.9	310.0	650.0	1500.0	0.077
2	Полистирол + 3% SnO ₂	4.3	8.9	120.0	280.0	601.0	0.031
3	Полистирол + 40% вермикулита	0.6	0.9	22.0	49.0	175.0	0.009
4	Полистирол + 40% вермикулита + 3% полифенилсилоксана	0.5	1.3	15.0	41.0	149.0	0.008
5	Полистирол + 40% вермикулита + 3% полиоловофенилсилоксана (Sn:Si = 1:4)	0.5	2.6	28.0	87.0	132.0	0.0068

Сравнение данных, приведенных в работе [2,] с полученными в данной работе показывают значительное уменьшение скорости коррозии при введении вермикулита в

качестве наполнителя в полистирол. Полимерные композиционные покрытия с вермикулитом, содержащие производные олова, весьма перспективны при использовании их в качестве покрытий с антикоррозионным эффектом.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства образования и науки РФ (ГК № №4.1517.2014К) и гранта Научного фонда ДВФУ (соглашение №14-08-03-29_и).

Список литературы

1. Шапкин Н. П., Щетинина Г. П., Аликовский А. В. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. № 4. С. 141 – 143.
2. Шапкина В. Я., Красицкая С. Г., Лифанский Е. В. и др. // Журнал прикл. химии. 2008. Т. 81. № 11. С. 1932 – 1933.

СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ САМООРГАНИЗОВАННЫХ ПОРИСТЫХ АНОДНЫХ ПЛЕНОК ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Кокатев А.Н., Сафронова Т.А., Яковлева Н.М.

Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск

nelan-oxid@bk.ru

При оптимальных условиях электрохимического оксидирования (анодирования) ряда металлов и сплавов на их поверхности формируются самоорганизованные анодно-оксидные пленки, характеризующиеся регулярным расположением пор наноразмерного диаметра. Такой процесс может быть назван наноструктурным анодированием или «наноанодированием».

Самоорганизованные наноструктурированные оксидные пленки весьма перспективны для конструирования на их основе новых электронных, оптических устройств, сорбентов, нанокompозитных материалов различной функциональности. С целью получения нанокompозитных материалов широко применяют подход, связанный с включением (осаждением) наночастиц в поры анодно-оксидной пленки [1]. Это предотвращает процесс

агрегации наночастиц и защищает их от внешних воздействий, что способствует устойчивости получаемых нанокompозитных структур.

В настоящей работе обобщаются результаты исследования: (а) формирования самоорганизованных нанопористых анодно-оксидных пленок на алюминии и его сплавах; (б) получения серебрясодержащих нанокompозитных структур с использованием различных методик осаждения наночастиц Ag в поры анодного оксида алюминия (АОА).

Объектами исследования являлись нанопористые анодно-оксидные пленки, отделенные от металлической подложки, а также серебрясодержащие нанокompозитные структуры на их основе. Анодирование алюминия проводилось в гальваностатическом режиме (ГСР) в водном растворе 3% $C_2H_2O_4$ с применением одноступенчатого и двухступенчатого анодирования при строго определенных параметрах процесса (табл.1) с помощью автоматизированного экспериментального комплекса. Методика двухступенчатого анодирования (ДСА) предусматривает первичное анодирование алюминия в выбранном электролите с последующим удалением сформированного оксида, а затем повторное анодирование в том же электролите.

Таблица 1. Условия анодирования алюминия в 3% $C_2H_2O_4$

Режим анодирования	Параметры ДСА
Одноступенчатый	ГСР, $j_a=18 \text{ мА/см}^2$, $t_a=60 \text{ мин}$, $T=295 \text{ К}$.
Двухступенчатый	1 ступень: ГСР, $j_a=18 \text{ мА/см}^2$, $t_a=30 \text{ мин}$, $T=284 \text{ К}$. 2 ступень: ГСР, $j_a=18 \text{ мА/см}^2$, $t_a=60 \text{ мин}$, $T=284 \text{ К}$.
Одноступенчатый (при высокой плотности тока)	ГСР, $j_a=50 \text{ мА/см}^2$, $t_a=60 \text{ мин}$, $T=284 \text{ К}$

Формирование композитных структур проводилось как с использованием традиционной методики фотохимического синтеза наночастиц серебра в порах оксидной матрицы [1], так и с применением реакции «серебряного зеркала» [2].

Морфоструктура образцов исследовалась методом полуконтактной атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе «Солвер некст» – ЗАО «НТ-МДТ». Использовались кантилеверы NSG01 жесткостью 1.45 – 15.1 н/м, с резонансной частотой 87 – 230 кГц и радиусом кривизны зонда ~10 нм. Размер области сканирования варьировался от 0.5 до 10 мкм. Для обработки и анализа АСМ-изображений, получения информации о морфологии поверхности применялся пакет программ Image Analysis P9.

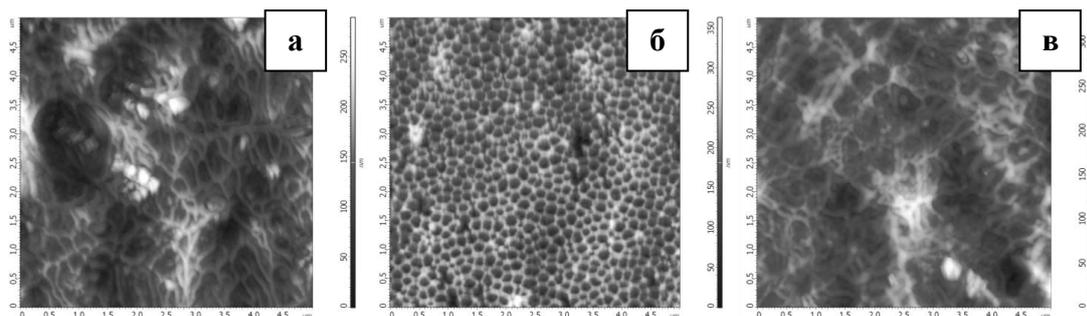


Рис.1. АСМ-изображения поверхности пористого слоя АОА сформированного по методике одноступенчатого (а), двухступенчатого (б) и методике анодирования при высокой плотности тока (в)

Методом АСМ установлено, что поверхность пористого слоя АОА, сформированного одноступенчатым анодированием (рис.1а, в) характеризуются слабоупорядоченной мезоструктурой с множественными дефектами и неоднородностями. Кроме того, на поверхности наблюдается «дефектный» слой, отражающий состояние барьерного слоя АОА на стадии зарождения пор, что является характерным для ГСР-анодирования. Наблюдаемые отдельные выходы пор имеют размер ~ 60 нм. АОА, полученный ДСА (рис.1б), характеризуется более высоким порядком в расположении пор и степенью их открытости, при этом их средний размер составляет ~ 140 нм. Увеличение размеров пор на второй стадии анодирования, скорее всего, связано с особенностями роста оксида на предварительно структурированной поверхности металла.

Формирование серебросодержащих нанокompозитных структур проводилось на основе АОА, сформированных по методике ДСА (рис.2).

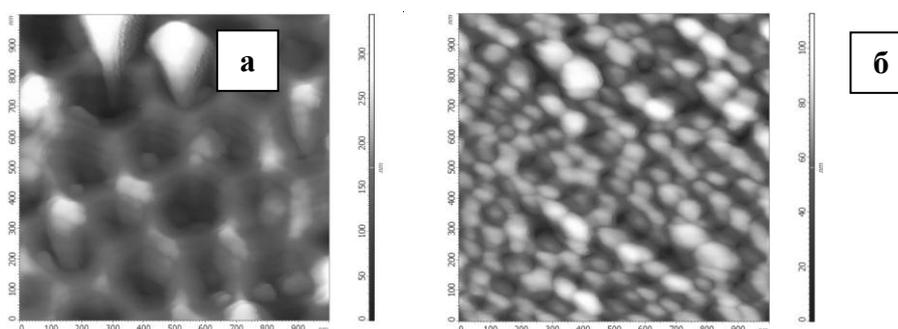


Рис.2. АСМ-изображения поверхности пористого слоя АОА полученных при ДСА анодировании алюминия (табл.1) модифицированные наночастицами Ag фотохимическим способом (а) и по реакции «серебряного зеркала» (б)

Анализ АСМ изображений (рис.2) поверхности самоорганизованных АОА пленок модифицированных наночастицами Ag, показал, что методика фотохимического синтеза

наночастиц Ag из водного раствора AgNO_3 приводит к формированию небольшого количества наночастиц, размер которых меняется в достаточно широких пределах от 40 до 120 нм. Тогда, как использование реакции «серебряного зеркала» приводит к формированию наночастиц Ag, однородных по своему размеру, присутствующих не только по всей поверхности, но и в порах оксидного покрытия. Причем, в этом случае не выявлено кластерирования наночастиц по поверхности образца. Оценка размеров наночастиц дает значение от 50 до 70 нм (рис.2б).

Таким образом, нанокompозитные оксидные пленки модифицированные наночастицами Ag, могут быть эффективно использованы для создания антибактериально активных нанокompозитных материалов.

Работа выполнена в рамках Программы стратегического развития ПетрГУ на 2012-2016 гг.

Список литературы

1. Кокатев А.Н. Структура и свойства композитных покрытий на основе пористых анодных оксидов алюминия и титана, модифицированных наночастиц Ag и $\gamma\text{-MnO}_2$: дис. ... канд. техн. наук. Петрозаводск, 2013. 170 с.
2. Song Ye et al. Synthesis and Photoluminescence Enhancement of Silver Nanoparticles Decorated Porous Anodic Alumina // J. Mater. Sci. Technol. 2011. V.27 (2). P.165 – 169.

ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И СОСТОЯНИЕ АТОМОВ МАРГАНЦА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НИОБАТА ВИСМУТА Bi_3NbO_7

Кокшарова Л.А.¹, Бутин В. А.¹, Рычкова Л. В.¹,

Жук Н.А.¹, Чежина Н.В.²

¹*Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, г. Сыктывкар*

²*Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург*

e-mail: nzhuck@mail.ru

Ниобат висмута Bi_3NbO_7 имеет две полиморфные модификации – тетрагональную (тип III) и кубическую (тип II). Тетрагональная фаза образуется в температурном интервале от 800° С до 900° С и стабильна при охлаждении до комнатной температуры, выше 750°С, за пределами интервала, ниобат висмута кристаллизуется в кубической сингонии [1]. Фазовый переход из тетрагональной структуры в кубическую обратим [2].

Методами ЭПР и статической магнитной восприимчивости исследована удельная магнитная восприимчивость ниобата висмута кубической и тетрагональной модификаций; изучено состояние и характер обменных взаимодействий парамагнитных атомов марганца в матрице ниобата висмута Bi_3NbO_7 двух полиморфных модификаций.

В результате проведенных исследований установлен парамагнетизм фаз ниобата висмута за счет примесных парамагнитных атомов из прекурсоров и ниобия (IV) [3].

Проведен сравнительный анализ магнитного поведения марганецсодержащих твердых растворов $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7-\delta}$ кубической и тетрагональной модификаций [4,5]. На основании результатов исследований магнитной восприимчивости установлено, что парамагнитные атомы марганца в твердых растворах кубической и тетрагональной модификаций находятся в виде мономеров Mn(III), Mn(IV) и обменносвязанных димеров Mn(III)-O-Mn(III), Mn(IV)-O-Mn(IV), Mn(III)-O-Mn(IV). Рассчитаны обменные параметры и распределение мономеров и димеров в твердых растворах в зависимости от содержания парамагнитных атомов.

Список литературы

1. Ling C.D., Withers R.L., Schmid S.S., Thompson J.G. J. // Solid State Chem. 1998. Vol. 119. P.42.
2. Zhuk N.A., Rozhkina N.V. Russ. J. // Gen. Chem. 2014. Vol. 84. № 1. P. 1.
3. Чежина Н.В., Жук Н.А., Лютоев В.П. // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 7. С. 1073.
4. Чежина Н.В., Жук Н.А. // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 11. С. 1777.
5. Chezhina N.V., Korolev D.A., Zhuk N.A. J. // Solid State Chem. 2016. Т. 233. P. 205.

СИНТЕЗ, ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ ТИТАНАТОВ ВИСМУТА

Королева М. С.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

marikorolevas@gmail.com

В настоящей работе получены кобальтсодержащие титанаты висмута $\text{Bi}_{1,6}\text{Co}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0,08 \leq x \leq 0,23$) со структурой типа пироклора твердофазной реакцией и методом сжигания органо-неорганических прекурсоров. По данным энергодисперсионного микроанализа и атомно-эмиссионной спектроскопии, состав синтезированных образцов соответствует

заданному составу. Соединения стабильны до температур плавления, которые зависят от содержания кобальта (1251 °С для $\text{Bi}_{1,6}\text{Co}_{0,08}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и 1226 °С для $\text{Bi}_{1,6}\text{Co}_{0,16}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$). На основе NEXAFS спектроскопии определено состояние окисления атомов кобальта Co^{2+} в соединениях со структурой пироклора. Изучено распределение атомов кобальта по кристаллографическим позициям структуры пироклора путем сопоставления пикнометрической и рентгенографической плотностей соединений и уточнением структуры по методу Ритвельда. Анализ полученных результатов указывает на предпочтительное распределение атомов кобальта в позициях висмута с возможным замещением позиций титана до 20 %. Исследована проводимость соединений двухзондовым методом с помощью импеданс-спектроскопии (Z-1000P) и моста МТ-4090 в разных газовых средах (на воздухе, в кислороде, в аргоне). С увеличением $p(\text{O}_2)$ проводимость увеличивается во всем исследуемом температурном диапазоне $160 \leq t \text{ (}^\circ\text{C)} \leq 760$, что свидетельствует об электронной проводимости p -типа. Для образцов с исходным составом $\text{Bi}_{1,6}\text{Co}_{0,32}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ методом ЭДС определены числа ионного переноса, которые составляют 10 – 14 % в температурной области 320 – 760 °С.

Полученные кобальтсодержащие соединения $\text{Bi}_{1,6}\text{Co}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ со смешанной проводимостью могут быть перспективны в качестве материалов для электрохимических устройств.

Автор выражает благодарность к.х.н. Пийр И.В., к.х.н. Истоминой Е.И., к.х.н. Королеву Д.А., д.х.н. Чежиной Н.В., д.х.н. Секушину Н.А..

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 15-03-09173 А и № 16-33-00153 мол_а). Работа выполнена с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

КОМБИНИРОВАННАЯ ОПТИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА 4 АТ.% $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: МИКРОСТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ

Косьянов Д. Ю.

Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток

Kosjanovdenis@rambler.ru

Современным трендом в развитии микрочиповых лазеров с диодной накачкой стала возможность создания комбинированных керамических лазерных элементов на основе

алюмоиттриевого граната, состоящих из активной среды $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Nd:YAG), пассивного затвора $\text{Cr}^{4+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и тепловых буферов (механических протекторов) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) [1]. Использование комбинированных элементов позволило на порядок снизить термическое напряжение и предотвратить приведенное двойное лучепреломление, а также существенно улучшить выходные характеристики лазерного пучка. В свою очередь, ключевой особенностью керамических технологий является возможность структурного дизайна лазерных элементов со сложной архитектурой (волноводные, слоистые, волокнистые, градиентные структуры) в едином технологическом цикле, что невозможно для традиционных технологий, использующих монокристаллы.

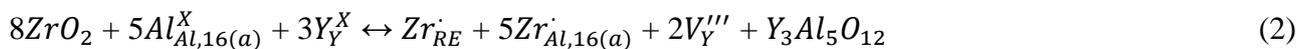
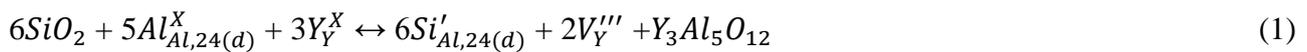
В настоящий момент развитие и оптимизация технологии получения комбинированных керамик требует индивидуального подхода в характеризации их микроструктуры и фазового состава – применения неразрушающих методов анализа. В связи с этим, основной целью настоящей работы было выявление особенностей микроструктуры и определение химического состояния элементов в комбинированной керамике Nd:YAG/YAG с привлечением методов рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) и рамановской спектроскопии (спектроскопии комбинационного рассеяния света (СКР)).

Для консолидации были использованы разноразмерные порошки оксидов со стехиометрией граната $2,88\text{Y}_2\text{O}_3-0,12\text{Nd}_2\text{O}_3-5\text{Al}_2\text{O}_3$ (4 ат.% Nd:YAG) и $3\text{Y}_2\text{O}_3-5\text{Al}_2\text{O}_3$ (YAG), обеспечивающие оптимальный баланс между температурой формирования фазы граната и активностью порошков к спеканию (установлено в предыдущей работе при спекании отдельных слоев [2]). Средний размер кристаллических частиц составлял: $d(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{Nd}_2\text{O}_3)\approx 100$ нм, $d(\text{Al}_2\text{O}_3)\approx 250$ нм. В качестве комплексной спекающей добавки применяли диоксиды кремния SiO_2 и циркония ZrO_2 . На промежуточном этапе спекания SiO_2 активизирует мобильность границ зерен, на финальном – ZrO_2 является стопором для их перемещения. Реакционное вакуумное спекание комбинированных порошковых компактов проводили при 1750°C в течение 12 ч и $P=10^{-3}-10^{-4}$ Па.

Синтезированная комбинированная керамика 4 ат.% Nd:YAG/YAG имела тонкую микроструктуру и хорошо сформированные границы зерен, включения и примесные фазы не выявлены. Ширина диффузионного профиля ионов Nd^{3+} составила порядка 200 – 230 мкм. Показана обратная зависимость среднего размера зерна от C_{Nd} при переходе от нелегированного слоя к легированному (d_z (4 ат.% Nd:YAG)=20 мкм; d_z (YAG)=24 мкм).

Методом РФЭС подтверждено наличие следующих элементов в структурах YAG (Nd:YAG): Al, (Y, Nd), O, Zr. Позиции остовных линий $\text{Al}2p$ ($E_b=73,7$ эВ), $\text{Y}3p_{3/2}$ ($E_b=300,24$ эВ), $\text{Y}3p_{1/2}$ ($E_b=312,2$ эВ), $\text{Y}3d$ ($E_b=157,23$ эВ), и $\text{O}1s$ ($E_b=530,38$ эВ) в спектрах

допированного 4 ат.% Nd:YAG и номинально «чистого» YAG слоев согласуются с литературными данными по порошкам, тонким пленкам, монокристаллам и керамикам с матрицей граната. Показано, что разница в соотношениях Al^{VI}/Al^{IV} для керамики 4 ат.% Nd:YAG (47,96%:52,04%) и номинально «чистого» монокристалла YAG (40%:60%) может свидетельствовать о вхождении в позиции алюминия катионов Si^{4+} , Zr^{4+} комплексной спекающей добавки. Компенсация избыточного заряда при введении данного сорта ионов сверх стехиометрии граната происходит за счет формирования вакансий иттрия V_Y''' согласно механизм (1, 2):



Ионы Si^{4+} замещают ионы Al^{3+} в тетраэдрически координированных $24(d)$ позициях, а ионы Zr^{4+} – в октаэдрически координированных $16(a)$ позициях [3]. На РФЭ спектре керамики 4 ат.% Nd:YAG не выявлено иных пиков Nd-родственных фаз, кроме таковых для Nd_2O_3 . Подтверждено эффективное включение ионов Nd^{3+} в позиции Y^{3+} .

Показана возможность по спектрам КР (интенсивность колебательного движения при 547 см^{-1} ν_2 моды компоненты (AlO_4)) судить о стабильности кристаллической решетки Nd:YAG. То, что интенсивность пика при 547 см^{-1} для слоя 4 ат.% Nd:YAG значительно меньше, чем для керамического слоя YAG, может свидетельствовать о деформации решетки из-за высокого содержания примеси Nd^{3+} с частичным изменением симметрии кристаллитов [4]. Установлено, что смещение положения пиков для керамического слоя 4 ат.% Nd:YAG в сторону больших значений энергий в сравнении с YAG не является следствием увеличения беспорядка, а подтверждает замещение ионов Y^{3+} в Y-О додекаэдрической позиции более тяжелыми ионами Nd^{3+} . Наблюдается генерация новых пиков за счет симметричного деформационного колебания связи Nd-О. Анализ спектров КР слоев 4 ат.% Nd:YAG/YAG подтвердил исключительную композиционную однородность материала вдоль границ зерен и их поверхности. В свою очередь, незначительные изменения интенсивности сигналов и их уширение для разных слоев комбинированной керамики может объясняться не присутствием разупорядоченных областей, а влиянием рассеяния на границах зерен в сравнении с их поверхностью [5].

Список литературы

1. Ikesue A., Aung Y.L., Lupei V. Ceramic Lasers // Cambridge University Press. 2013. 455 pp.
2. Kosyanov D.Yu., Baumer V.N., Yavetskiy R.P., Voznyy V.L., Kravchenko B.V., Kopylov Yu.L., Tolmachev A.V. Nd³⁺:Y₃Al₅O₁₂ laser ceramics: influence of the size of yttrium oxide particles on sintering // Crystallography Reports. 2015. V. 60. P. 299–305.
3. Yavetskiy R.P., Kosyanov D.Yu., Doroshenko A.G., et al. Microstructure evolution of SiO₂, ZrO₂-doped Y₃Al₅O₁₂:Nd³⁺ ceramics obtained by reactive sintering // Ceramics International. 2015. V. 41. P. 11966–11974.
4. Chen Y.F., Lim P.K., Lim S.J., et al. Raman scattering investigation of Yb:YAG crystals grown by the Czochralski method // Journal of Raman Spectroscopy. 2003. V. 34. P. 882–885.
5. Lee S.-H., Stitta J., White W.B., et al. Spatial mapping of fluorescence and Raman spectra across grain boundaries in a transparent Nd-YAG ceramic laser material // Proceedings of SPIE. 2006. V. 6100. P. 610011–8.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРАЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В ДОПИРОВАННЫХ ТИТАНАХ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПИРОХЛОРА

Краснов А.Г.¹, Королева М.С.¹ Пискайкина М.М.²

¹Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

²Ухтинский государственный технический университет, г. Ухта

alexey-krasnov@rambler.ru

В последние десятилетия соединения со структурой типа пироклора получили широкое внимание. Возможность регулирования структурных и химических свойств соединений приводит к широкому спектру их применения: в качестве полупроводников, ионных проводников и др.

Важной характеристикой, характеризующей свойства полупроводника, является ширина запрещенной зоны. Исследование спектров поглощения применяется для оценки ширины запрещенной зоны, определения наличия примесных уровней и др.

В ходе данной работы были выполнены спектроскопические исследования ряда допированных *s*, *p*, *d* - элементами титанатов висмута со структурой типа пироклора. Изучаемые соединения были получены гидротермальным методом, методом сжигания

нитрат-органических прекурсоров и с помощью традиционного твердофазного способа синтеза.

Спектры поглощения записаны на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 1050 в диапазоне 190 – 1000 нм с шагом 5 нм с использованием интегрирующей сферы 150 mm InGaAs integrating sphere.

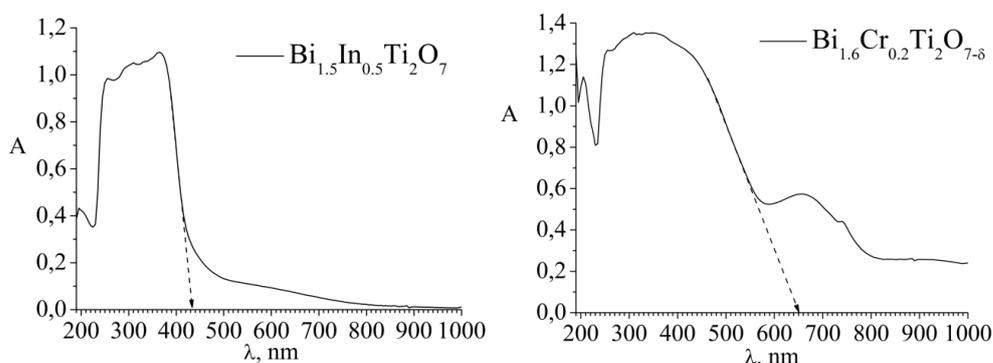


Рис. 1. Спектры оптического поглощения

По результатам исследования определен край фундаментального поглощения соединений со структурой типа пирохлора. Проведена оценка оптической ширины запрещенной зоны. К примеру, для образца $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ край поглощения приходится на 435 нм, что соответствует величине запрещенной зоны 2,85 эВ. В случае соединений, допированных *d*-элементами (например, Cr) на спектрах поглощения появляются области, соответствующие примесному поглощению (рисунок 1).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-33-00153 моль_a).

СПЕЦИФИКА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Лесничая М.В.¹, Александрова Г.П.¹, Фадеева Т.В.², Сухов Б.Г.¹, Трофимов Б.А.¹

¹*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, г. Иркутск*

²*Центр реконструктивной и восстановительной хирургии РАН, г. Иркутск*

E-mail: mlesnichaya@mail.ru

Среди современных перевязочных материалов перспективными являются повязки с гидрогелевым и гидроколлоидным компонентами, применяемые в качестве активных

терапевтических средств, ориентированных на ускорение заживления ран. В качестве такого гидрогелевого/гидроколлоидного компонента весьма перспективным представляется использование серебросодержащих нанокompозитов на основе природного сульфатированного полисахарида каррагинана, ценные свойства которых определяются синергетическим сочетанием высокой влагоудерживающей и гелеобразующей способности каррагинана и антимикробных свойств наночастиц серебра.

В настоящей работе нами представлены результаты исследования специфики гелеобразования серебросодержащих нанокompозитов на основе каррагинана в зависимости от количественного содержания серебра в их составе. Серебросодержащие нанокompозиты (2.5 – 11.3 % Ag⁰) синтезированы по разработанной нами методике с использованием каррагинана в качестве восстановителя и стабилизатора наночастиц [1]. Установлено, что увеличение содержания серебра в составе нанокompозита с 2.5 до 11.3 % сопровождается снижением величины средневязкостной молекулярной массы каррагинана в 3.1 раза с соответствующим увеличением минимальной концентрации гелеобразования на 34 % и увеличением времени гелеобразования в 1.7 раза.

Таким образом, обнаруженные закономерности позволяют сделать вывод о возможности варьирования степени выраженности гелеобразующей, влагоудерживающей, антимикробной активности, а следовательно, и терапевтического эффекта серебросодержащих нанокompозитов на основе каррагинана посредством изменения количественного содержания серебра в их составе. Использование в качестве гидроколлоидного/гидрогелевого компонента полученных серебросодержащих нанокompозитов позволит разработать перспективные покрытия медицинского назначения, основными свойствами которых являются способность сохранять влажную среду в области раны, удалять избыточный экссудат, изолировать рану от окружающей среды, обеспечивать нетравматичность снятия повязки, а также их высокая антимикробная активность в отношении основных представителей патогенной микрофлоры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-43-04127р_сибирь_а и 16-33-00623 мол_а).

Список литературы

1. Лесничая М.В., Александрова Г.П., Феоктистова Л.П., Сапожников А.Н., Фадеева Т.В., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А. Серебросодержащие нанокompозиты на основе галактоманнана и

каррагинана: синтез, строение, антимикробные свойства. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 12. - С. 2266- 2271.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОВОЛОКНИСТЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ПРОЦЕССАХ КРЕКИНГА ПРОПАНА

Маркова Е.Б., Серов Ю.М.

Российский университет дружбы народов, г. Москва

E-mail: ebmarkova@gmail.com

Одна из важнейших задач современной нефтегазопереработки является создание и внедрение в нефтегазовую отрасль технологических процессов, которые позволят сохранить для потомков максимальный объем невозобновляемого энергетического углеводородного сырья: газа, нефти и конденсата. Особенно остро стоит проблема с попутным нефтяным газом (ПНГ). Согласно действующему законодательству Российской Федерации в лицензии на добычу нефти обязательным условием является утилизация не менее 95 % получаемого при добыче нефти попутного нефтяного газа. При существующей схеме переработки и утилизации попутного нефтяного газа объемы используемого попутного нефтяного газа на крупных и малодобитных месторождениях не превышают 60 % от общего количества, из которых до 25 % сжигается в факелах. Решение этих задач требует использования новейших технологий нефте- и газопереработки.

Крекинг пропана с применением специально созданных катализаторов может рассматриваться как один из способов утилизации ПНГ.

Наиболее широко для крекинга применяются цеолитные катализаторы, либо катализатор, в котором активный металл нанесен на практически непористый оксид алюминия.

Нами был синтезирован нановолокнистый оксид алюминия путем окисления пластинки алюминия из слоя амальгамы во влажной среде [2], диаметр волокон которого, по данным ПЭМ, составляют 6 нм. Дальнейшая обработка нановолокнистого оксида алюминия изопророксидом титана IV и триэтоксихлорсиланом из газовой фазы приводит к образованию нановолокнистых смешанных катализаторов TiO_2/Al_2O_3 и SiO_2/Al_2O_3 соответственно. Диаметром волокон также составляет 6 нм.

Данные катализаторы были исследованы в реакции крекинга пропана, как в свежеприготовленной, так и в активированной форме. Активацию проводили в токе водорода при температуре 973 К в течение 1 часа.

Крекинг проводили в проточной каталитической установке при атмосферном давлении снабженной газовым хроматографом Кристалл 2000М.

Смешанные катализаторы проявили каталитическую активность и в свежеприготовленной, и в активированной формах, тогда как нановолокнистый оксид алюминия только в активированной форме. Полученные катализаторы показали высокую селективность и скорость выхода олефинов при достаточно низких температурах (табл. 1).

Расчет энергии активации показал, что при каталитическом крекинге она снижается по отношению к термкрекингу, для которого энергия активации равна 143,43 кДж/моль (табл. 1). Это позволяет значительно уменьшить энергоемкость процесса.

Таблица 1. Каталитические показатели реакции крекинга пропана.

Катализатор	Температура, К	Скорость выхода C ₂ H ₄ , мкмоль/г×с	Селективность по C ₂ H ₄ , %	Скорость выхода C ₃ H ₆ , мкмоль/г×с	Селективность по C ₃ H ₆ , %	E _a , кДж/моль
Al ₂ O ₃ акт	823	17.80	50	–	–	73.94
TiO ₂ /Al ₂ O ₃	973	–	–	67.81	61	20.16
TiO ₂ /Al ₂ O ₃ акт	873	–	–	29.14	66	30.72
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	873	–	–	24.57	52	35.00
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ акт	873	29.22	50	–	–	25.90

Стабильность работы как свежеприготовленных, так и активированных катализаторов достаточно высокая. Так, при пропуске пропана без доступа воздуха в каталитическом опыте при температуре до 873 К время работы до практически полного прекращения активности составило 400 ч. В температурном интервале 873-1023 К требуется всего 50 ч, а при температуре выше 1123 К отравление происходит мгновенно из-за образования тяжелых углеводородов.

Список литературы

1. Krasilnikova O.K., Pogosian A.S., Serebryakova N.V., Grankina T.Y. Synthesis of Carbon Materials with High Porous Alumina as Template // Advances in Chemistry Research. Nova Science Publishers. 2011. Vol. 12.

МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ КАК СПОСОБ УВЕЛИЧЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ БОРА В КАРБИДЕ КРЕМНИЯ

Модин С.Ю.

*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва
sergei-modin@yandex.ru*

Карбид кремния является одним из наиболее перспективных в настоящее время тугоплавких соединений благодаря высокой твердости и прочности, химической, термической и коррозионной устойчивости, обладает низкими и стабильными диэлектрическими характеристиками, в том числе при высоких частотах [1]. SiC устойчив к воздействию ионизирующего излучения, которое оказывает наиболее сильное воздействие на материалы [2]. Проходя через вещество, ионизирующее излучение высокой энергии взаимодействует с электронными оболочками и ядрами атомов, вызывает нарушение структуры и другие повреждения материалов. Уникальное сочетание физико – химических свойств карбида кремния, делает широко востребованной керамику на его основе в машиностроении, атомной энергетике, на предприятиях оборонной, металлургической, пищевой, химической, нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности.

Уникальной особенностью механохимических процессов является возможность «деформационного смешивания» компонентов смеси, т. е. перемешивания исходных компонентов на атомном уровне. Смешивание происходит, когда диффузионные процессы заторможены, и это позволяет стабилизировать различные метастабильные фазы, возникающие при механических воздействиях, которые проявляют себя в ходе последующей термообработки [3].

Использование в качестве модификаторов таких элементов, как бор и углерод, согласно опубликованным исследованиям [4, 5], приводит к уплотнению материала из SiC без участия жидкой фазы. Спекание осуществляется за счет образования твердых растворов бора в карбиде кремния, которые сегрегируют на поверхности частиц и понижают поверхностную энергию и энергию активации процесса атомной диффузии [6, 7]. Предел растворимости бора в решетке

карбида кремния составляет, согласно [5], 0,2 мас. %, в работе [7] – 0,3 мас. %, в работе [6] – 1 мас. %. Целью данной работы является изучение предельной растворимости бора в карбиде кремния при использовании метода механической активации.

В качестве исходных компонентов использовали промышленный порошок α -SiC Волжского абразивного завода марки F-1000 (содержание 6H-политипа составляет 89,92 %, 15R – 7,57 %) и бор аморфный (МРТУ 6-02-292-64).

Механическую активацию проводили в планетарной мельнице (PM-400, Retsch, Германия) в барабанах из карбида вольфрама (объем 250 мл) с мелющими телами из WC (диаметр 10 мм), соотношение материала и мелющих тел составило 1: 10. Скорость вращения мельницы составила 400 об/мин. Продолжительность МА варьировалась от 30 до 120 минут (МА30, МА60, МА90, МА120). Содержание вводимого бора составило 0,5, 1, 3 и 5 мас. %. Полученные порошки после МА исследовали методом рентгенофазового анализа (D2 PHASER, Bruker).

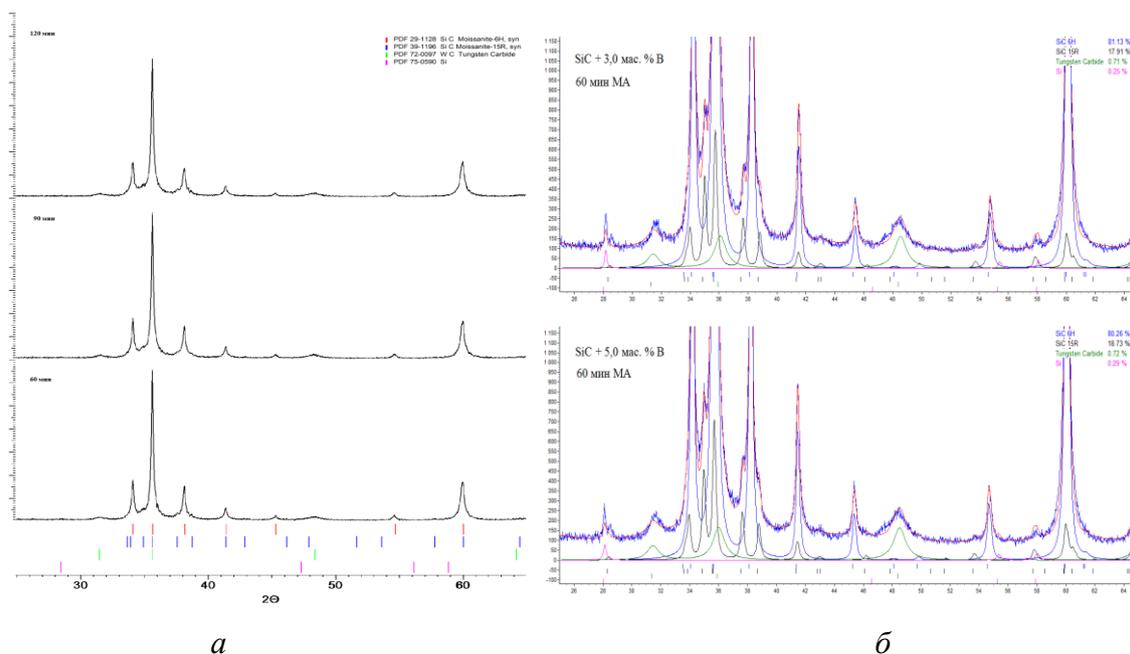
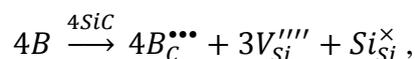


Рис. 1. Результаты РФА: *а* – SiC + 0,5 мас. % В при различном времени МА; *б* – SiC + 3,0 мас. % В и SiC + 5,0 мас. % В после 60 мин МА

Было установлено, что проведение МА и в течение 60 мин приводит к полному исчезновению на рентгенограмме дифракционных пиков, соответствующих фазе элементарного бора (рис.1). При увеличении времени МА до 120 мин происходит изменение интенсивности дифракционных пиков, соответствующих фазе WC, что свидетельствует о его намоле в процессе МА. Поэтому для дальнейших исследований было выбрано время механоактивации, равное 60 мин.

Введение бора в количестве 3 и 5 мас. % не приводит к образованию соединений бора с углеродом (рис. 2). При этом происходит изменение параметров кристаллической решетки политипов 15R и 6H (табл. 1), что может являться следствием растворения бора в карбид кремния, согласно реакции (1):



которое приводит к увеличению расстояния между слоями в направлении оси c .

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки для различных политипов карбида кремния в зависимости от количества вводимого бора

Содержание бора, мас. %	6H-политип		15R-политип	
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
0,5	3,0823	15,1180	3,0894	37,7396
1,0	3,0823	15,1189	3,0886	37,7437
3,0	3,0826	15,1228	3,0879	37,7542
5,0	3,0831	15,1278	3,0876	37,7583

Таким образом, метод механической активации позволяет повысить растворимость бора в карбиде кремния вплоть до 5 мас. %, что приводит к изменениям параметров решетки как 6H-политипа (изменение параметра c до 0,07 %), так и 15R-политипа (изменение параметра c до 0,05 %) за счет образования твердого раствора замещения.

Список литературы

1. Ioffe physico-technical institute. New semiconductor materials. Characteristics and properties. Electronic archive (сайт): <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiC/basic.html>
2. Гузман И. Я. Химическая технология керамики: Учебное пособие для вузов. М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2012. 496 с.
3. Аввакумов Е. Г., Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья / Е. Г. Аввакумов, А. А. Гусев. Новосибирск: Акад. изд-во «Гео», 2009. 155 с.
4. Chen H. M., Thermodynamic assessment of the B – C – Si system / H. M. Chen, H. Y. Qi, F. Zheng // Journal of alloys and compounds. 481 (2009). P. 182 – 189.
5. Wroblewska G. H., Microanalytical investigations of the intermediate sintering state of silicon carbide / G. H. Wroblewska, R. Hamming // Ceramics international. 1991. № 17. P. 199 – 203.

6. Elzbieta E., Influence of sintering activators on structure of silicon carbide / E. Elzbieta, W. Ptak, L. Stobierski // Solid state ionics. 141-142 (2001). P. 523 – 528.
7. Gu H., Detection of boron segregation to grain boundaries in silicon carbide by spatially resolved electron energy-loss spectroscopy / H. Gu, Y. Shinoda, F. Wakai // J. Am. Ceram. Soc. 82 (2). 1999. P. 469 – 472.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА
ОСНОВЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВАНАДИЯ В
ПРОЦЕССАХ, ВКЛЮЧАЮЩИХ КРЕКИНГ ПРОПАНА**

Одинцова М.В., Маркова Е.Б.

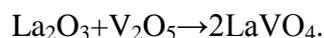
Российский университет дружбы народов, г. Москва

E-mail: ebmarkova@gmail.com

Нефтегазоперерабатывающая промышленность является одной из самых значимых элементов топливно-энергетического комплекса стран мира с экономической точки зрения. Природный газ является сравнительно недорогим бытовым и энергетическим топливом. После переработки и очистки получают газы, в том числе пропан, который активно используется в разных сферах жизни человека. Наиболее перспективными в этой области являются катализаторы, имеющие перовскитоподобную структуру или структуру типа циркона [1, 2].

Для создания катализаторов таких типов был выбран ванадий, импрегнированный редкоземельным металлом (лантаном).

LaVO₄ был получен высокотемпературным твердофазным методом синтеза по реакции:



Ванадит лантана LaVO₃ получали из LaVO₄ методом высокотемпературного восстановления. Синтезированные ванадат и ванадит самария были проанализированы методом РФА для определения структуры и уточнения параметров элементарной ячейки. LaVO₄ кристаллизуется в структурном типе циркона (пространственная группа I41/amd, уточненные параметры элементарной ячейки: a = 7,272±0,006 Å, b = 6,391±0,006 Å), а LaVO₃ имеет перовскитоподобную структуру (пространственная группа Pbnm, уточненные параметры элементарной ячейки: a = 5,384±0,008 Å, b = 5,580±0,005 Å, c = 7,667±0,008 Å).

Наличие примесных фаз в синтезированных образцах не обнаружено, а параметры элементарных ячеек соответствуют литературным данным.

Было изучено превращение пропана в присутствии ванадата и ванадата лантана, синтезированных твердофазным методом синтеза. Показано, что LaVO_3 катализирует преимущественно процесс крекинга пропана с образованием метана и этилена, а LaVO_4 в равной степени ускоряет как крекинг, так и дегидрирование пропана.

В присутствии LaVO_3 и LaVO_4 наблюдается значительное увеличение конверсии пропана, которая достигает 50 % уже при температуре 923 К. Показано, что LaVO_3 катализирует преимущественно процесс крекинга пропана с образованием метана и этилена, а SmVO_4 в равной степени ускоряет как крекинг, так и дегидрирование пропана. На основании результатов каталитических экспериментов рассчитаны энергии активации для термического крекинга пропана (104 кДж/моль), а также для превращения пропана в присутствии SmVO_3 (43 кДж/моль) и LaVO_4 (45 кДж/моль).

Так как в ходе дегидрирования пропана образуется водород, а сам процесс протекает при высоких температурах, то была изучена способность к восстановлению ванадата самария в токе водорода методом ТПВ. Методом ТПВ изучена термическая стабильность LaVO_4 в атмосфере водорода, а методом ДТА стабильность LaVO_3 в окислительной среде, а также рассчитаны энергии активации этих процессов. Методом Киссенжера рассчитаны энергии активации процессов восстановления LaVO_4 (70 кДж/моль) и окисления LaVO_3 (176 кДж/моль).

Таким образом, следует отметить, что LaVO_4 способен восстанавливаться в ходе процесса дегидрирования, что может негативным образом сказываться на селективности в отношении целевых продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда Бортника УМНИК (грант № 6026ГУ2/2015).

Список литературы

1. Yoshio Oka, Takeshi Yao, Naoichi Yamamoto // Journal of Solid State Chemistry. 2000. V. 152. № 2. P. 486 – 491.
2. D. Saha, S. Mahapatra, T. N. Guru Row, G. Madras // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. P. 7489 – 7497.

ПОДЛОЖКИ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ С РЕГУЛИРУЕМОЙ ПОРОВОЙ СТРУКТУРОЙ

Сенина М.О., Казаковцева А.А., Лемешев Д.О., Яровая О.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва

snnmarina@rambler.ru

В современном мире сильно увеличивается нагрузка на природные ресурсы. Наблюдается ухудшение качественных и количественных показателей состояния водных сред, которые применяются в хозяйственных нуждах в связи с увеличением объема сбросов в них неочищенных сточных вод. Качество вод большинства источников во многих странах мира не отвечает нормативным требованиям для использования ее как в технических целях, так и в бытовых. Негативному воздействию подвергаются поверхностные и подземные водные ресурсы. А при увеличении количества сбрасываемых сточных вод в открытые водоемы происходит увеличение концентрации загрязнений.

В последние годы на первое место в технологиях грубой очистки природных и сточных вод выходят мембранные методы разделения – микрофильтрация, ультрафильтрация, нанофильтрация и обратный осмос [1].

Материалом, широко используемым для изготовления фильтров, мембран и катализаторов, является керамика на основе сверхтонких порошков термообработанного корунда. Уникальные свойства пористых корундовых материалов позволяют использовать их в широком диапазоне рН и в любых растворителях, в том числе проводить регенерацию практически всеми видами кислотных и щелочных сред [2].

Так как корундовая керамика имеет высокие значения температуры спекания (1550 – 1700 °С), что является энергозатратным, снижение температуры спекания – актуальная задача современной керамической технологии. В настоящее время при производстве керамических подложек мембран существует также проблема достижения высокого уровня открытой пористости без потери механической прочности, которая должна достигать достаточно больших значений, поскольку в мембранных процессах применяются высокие давления.

Целью данной работы было разработать технологию получения дисковых пористых подложек керамических мембран на основе корунда. Исследовать составы композиций, гранулометрический состав, режимы сушки и термообработки. Создание изделий с величиной открытой пористости > 40 % и диаметром пор более 1 мкм.

В ходе эксперимента был использован порошок электроплавленного корунда со средним размером частиц 9,3 мкм (маркировка – М5 по ГОСТ 3647-80; F600 по FERA-42D). В ходе исследования в качестве связующего компонента использовалась глина Дружковского месторождения, соотношение корунд:глина составило 95:5. Для снижения температуры спекания и достижения прочности вводилась добавка эвтектического состава $MnO \cdot TiO_2$, имеющая температуру плавления 1290 °С [3], в количестве 1, 3, 5, 7 и 10 масс. %. Заготовки формовались методом полусухого прессования при давлении 10 МПа. Температура обжига варьировалась от 1100 до 1300 °С.

В ходе работы были получены образцы, обладающие высокими значениями механической прочности и открытой пористости (табл. 1).

Таблица 1. Значения открытой пористости, средней плотности и механической прочности изделий.

Свойство Сод. добавки, масс. %	P ₀ , %			ρ, г/см ³			σ, МПа		
	T, °C								
	1100	1200	1300	1100	1200	1300	1100	1200	1300
1	42,6	48,8	49,6	1,99	2,38	2,26	5,5	9,9	12,6
3	38,6	44,5	35,4	1,91	2,64	2,66	13,2	19,9	19,7
5	39,1	41,6	35,0	2,00	2,68	2,80	10,8	14,1	23,4
7	45,3	40,7	34,5	2,18	2,67	2,72	9,4	27,4	28,2
10	47,0	38,0	28,5	2,32	2,60	2,55	19,0	27,7	40,2

По совокупности керамических свойств и механической прочности наиболее оптимальными для достижения поставленной цели являются составы, содержащие 3 и 5 мас. % эвтектической добавки и обожженные при 1200 °C.

На рис. 1 представлено распределение пор по размерам для образца, содержащего 5 масс. % добавки и обожженного при 1200 °C. Кривая распределения имеет характерный экспоненциальный вид, что дает возможность сделать вывод о том, что получены подложки с преимущественно канальным типом пор. Наивероятнейший размер пор в образцах лежит в диапазоне 0,5-0,8 мкм, что соответствует уровню микрофльтрации.

В общем случае керамическая мембрана представляет собой совокупность нескольких слоев, получаемых последовательно. Самый толстый (опорный слой) обеспечивает механическую прочность, селективный слой обеспечивает непосредственно само разделение, а для сцепления опорного слоя с селективным слоем и обеспечения плавного перехода размеров пор служит промежуточный слой.

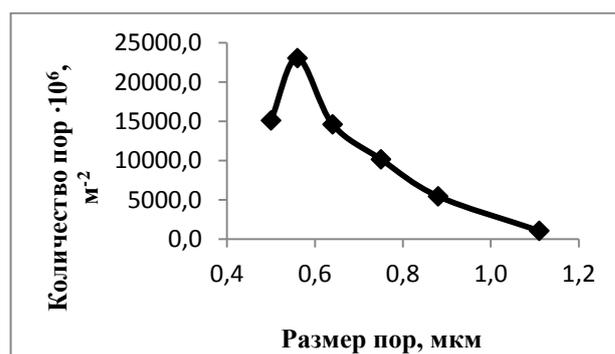


Рис. 1. Распределение пор по размерам для образца с содержанием добавки 5 масс. %, обожженного при 1200 °C

В настоящей работе получены подложки мембран, по размеру пор удовлетворяющие уровню микрофльтрации, что позволяет наносить селективные слои без предварительного получения промежуточных слоев.

Работа выполнена при финансовой поддержке кафедры ХТКиО РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Список литературы

1. Десятов А.В. Мембранные методы очистки природных и сточных вод: методические материалы для курсового и дипломного проектирования (Техника защиты окружающей среды) / А.В. Десятов, Н.Е. Кручинина. М.: ООО НИЦ «Инженер», 2012. 160 с.
2. Распределение пор по размерам в фильтрующих системах на основе плавленого в солнечной печи оксида алюминия / Т.П.Салихов, В.В. Кан, Э.М. Уразаева, Т.В. Саватюгина, Г.М. Арушанов, С.Н. Кан // Огнеупоры и техническая керамика. 2014. №9. С. 11 – 13.
3. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Ланин, Н.Н. Курцева. Л.: Изд-во «Наука», 1969. 822 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-НЕОДНОРОДНОГО СОСТОЯНИЯ КСЕРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОГРАФИИ И КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Скорикова Н.С., Крупянский Д.С., Фофанов А.Д.

Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск

nielev@petsu.ru

Образцы ксерогелей на основе жидкого стекла (ЖС), синтезированные с использованием золь-гель технологии, в большинстве своем представляют собой сложные многокомпонентные аморфные или аморфно-кристаллические системы. Анализ структурных изменений, происходящих в таких системах при модифицировании, является сложной задачей и требует привлечения не одного, а целого комплекса методов. Перспективным сочетанием в данном направлении исследований представляется метод рентгеновской дифракции, дополненный компьютерным моделированием.

В работе [1] представлены полученные авторами результаты рентгенографического исследования образцов ксерогелей на основе ЖС в исходном состоянии и после их

модификации солями Ni, Co, Fe и Ti, в ходе которого во всех исследуемых образцах диагностировано присутствие неоднородностей электронной плотности. Частично проблему описания указанных неоднородностей удалось решить в рамках модели механической смеси ультрамалых кристаллитов различной природы. Для реализации данного метода строились модели в виде скоплений атомных кластеров различных форм, размеров и структур, далее осуществлялось сопоставление экспериментальных кривых рассеяния $I(S)$, S-взвешенных интерференционных функций $H(S)$ и функций радиального распределения атомов с теоретически рассчитанными для структурных моделей. Так, например, для исходного (немодифицированного) ксерогеля варьированием форм и размеров кластеров, из которых предположительно может состоять образец, а также коэффициентов для расчета итоговой $I(S)$, была подобрана модель, условные концентрации для которой равны: 80% - $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, 5% - $\alpha\text{-SiO}_2$ и 15% - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Для системы ЖС-Fe: 2% - $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, 30% - $\alpha\text{-SiO}_2$, 36% - $\text{FeO}(\text{OH})$, 32% - NaCl . Аналогичные модели подобраны для всех исследуемых систем.

Следует отметить, что, хотя, как было показано в работе [1], неоднородности, как по составу, так и по структуре можно обсуждать на основе модели механической смеси, тем не менее остается открытым вопрос состыковки областей ближнего упорядочения, организованных по типу тех или иных «кристаллитов», между собой, а также их пространственное распределение по объему образца. Для ответа на данный вопрос была предпринята попытка описания структурных неоднородностей в исследуемых образцах посредством применения метода молекулярной динамики (МД) в сочетании с элементами теории графов. Основная особенность проводимых МД экспериментов заключается в создании стартовых конфигураций с равномерным и неравномерным распределением атомов по объему моделируемых частиц, а также варьированием способов их упаковки. Релаксация сформированных моделей осуществлялась методом МД, в расчетах использовался потенциал в форме Борна-Майера-Хиггинза. Описание части проводимых экспериментов имеется в работах [1 – 3], остальные представлены в настоящем исследовании.

Использование элементов теории графов значительно упрощает анализ полученных в ходе МД экспериментов модельных кластеров, в частности, при рассмотрении сложных систем, состоящих из многих частиц, с помощью данного метода можно описать их структуру на более высоком уровне, не вникая во внутреннюю структуру каждой составляющей частицы. Для демонстрации этого было построено 100 кластеров. Каждая стартовая конфигурация состояла из 13 сферических частиц состава $\text{Na}_2\text{O} \times 3\text{SiO}_2$ с радиусом 16\AA , сферических частиц состава $\text{Na}_2\text{O} \times 3\text{SiO}_2$, расположенных в пространстве в соответствии с принципом плотнейшей ГЦК упаковки. Построенные кластеры, содержащие

в общей сложности 15600 атомов, были отрелаксированы методом МД в течение 500 тыс. временных шагов. На рис. 1а представлена отрелаксированная конфигурация одного из кластеров. Для каждого кластера был построен граф G , описывающий взаимное расположение координационных многогранников атомов Na и Si, и далее для него произведён поиск сообществ (граф G_{com} , рис. 1б). Каждая вершина G_{com} соответствует сообществу вершин G , а вес ребра – количеству рёбер G между двумя сообществами.

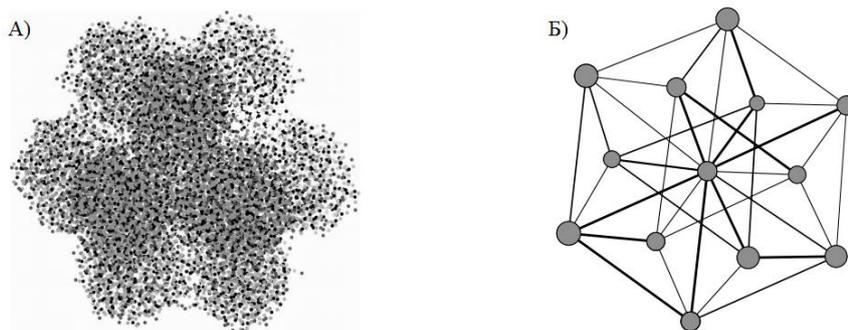


Рис. 1. Кластер, состоящий из 13 сферических частиц состава $\text{Na}_2\text{O} \times 3\text{SiO}_2$ (А), и граф G_{com} (Б), описывающий структуру сообществ графа G

Весы рёбер графов G_{com} изменяются в широких пределах, это говорит о различной степени «слипания» сферических частиц друг с другом. Минимальный обнаруженный вес ребра равен 1, что соответствует соединению двух сферических частиц через линейную цепочку чередующихся атомов Na и O. Присутствие атомов Si в таких цепочках среди рассмотренных кластеров не обнаружено. Максимальный вес ребра по всем графам G_{com} равен 64, при этом область пространства между соответствующими частицами характеризовалась высокой концентрацией атомов Na $\approx 51\%$. Степень вершины G_{com} , соответствующей центральной частице кластера, имела степень 12, а окружающие ее равнозначные вершины – 5. Лишь в 7 % случаев наблюдалось смещение одной из периферийных частиц, в следствии которого разрывалось одно ребро, и образовывалось другое. При этом граф G_{com} содержал вершины со степенями 4 и 6. В среднем каждое выявленное сообщество G_{com} содержало 397 вершин. Схожие эксперименты были проведены и для систем, состоящих из нескольких частиц состава $\text{Na}_2\text{O} \times 3\text{SiO}_2 \times \text{CoO}$, с равномерным и неравномерным распределением атомов Co по объему частиц.

В заключение, компьютерное исследование систем, состоящих из нескольких сферических частиц на основе модифицированного и немодифицированного ЖС, показало, что степень их срастания друг с другом зависит от локального химического состава в

области первоначального соприкосновения. При этом принадлежность атомов к различным сферическим частицам, а также границе между ними можно определить с помощью выявления сообществ в графе, описывающем взаимное расположение координационных многогранников атомов Na и Si. Установлено, что, чем выше локальная концентрация атомов Si в области соприкосновения, тем меньше степень срастания сферических частиц. Напротив, подвижные ионы Na и Co быстро заполняют пространство между частицами. В работе продемонстрировано, что граф G_{com} , описывающий сообщества графа G , позволяет исследовать структуру рассматриваемых многокомпонентных систем на надатомном уровне.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-00137 мол_а и Программы стратегического развития ПетрГУ на 2012–2016 гг.

Список литературы

1. Скорикова Н.С. Рентгенографическое исследование высокодисперсных модифицированных кремнеземных порошков, синтезированных на основе жидкого стекла: Автореф. Дис. к. ф.-м. н. Петрозаводск, 2015. 149 с.
2. Крупянский Д.С., Скорикова Н.С., Фофанов А.Д. Применение метода молекулярной динамики и элементов теории графов для анализа атомной структуры ксерогелей на основе жидкого стекла // Тезисы докладов XVI Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества. Екатеринбург, 2015. С. 174.
3. Krupyanskiy D., Skorikova N., Fofanov A. Graph theory method for structural investigating of model atomic nanoclusters // The XX International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists (AYSS-2016): book of abstracts. Dubna, 2016. P.90.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Ni-Co-КОМПОЗИТОВ ПОЛИАНИЛИНА

Соболева Е.А., Висурханова Я.А., Иванова Н.М.

Институт органического синтеза и углекислоты, г. Караганда

esoboleva-kz@mail.ru

В настоящее время перспективным направлением в катализе является создание эффективных гетерогенных каталитических систем с использованием би- и поли-

металлических наночастиц [1, 2]. В сравнении с монометаллическими биметаллические наночастицы обладают определенной структурой, композицией и формой и благодаря синергетическому эффекту являются более эффективными катализаторами во многих каталитических процессах [3]. Микро- и наночастицы никеля и кобальта, введенные в полимерные матрицы и сохраняющие электропроводные и магнитные свойства, находят широкое применение в катализе и других областях промышленности. В данной работе проведены исследования электрокаталитической активности биметаллических Ni-Co-композигов полианилина (ПАни) в электрогидрировании *n*-нитроанилина (*n*-НА).

Композиты были получены путем введения в полианилин хлоридов никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и кобальта ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в процессе окислительной полимеризации анилина (методом *in situ*) в солянокислой среде без и с применением химического восстановителя боргидрида натрия. Все синтезированные ПАни-композигов можно разделить на три группы:

1. Композигов ПАни+ NiCl_2 + CoCl_2 , полученные с применением в качестве окислителя пероксидисульфата аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$).

2. Композигов ПАни+ NiCl_2 + CoCl_2 , синтезированные с применением $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и химическим восстановлением катионов металлов боргидридом натрия (NaBH_4).

3. Композигов ПАни+ NiCl_2 + CoCl_2 , полученные с использованием в качестве окислителя пероксида водорода и с последующим выпариванием растворителя.

В композигах всех трёх групп соотношение NiCl_2 : CoCl_2 было выбрано следующим: 1:1, 1:2, 1:3, 2:1, 3:1 при сохранении общего соотношения анилин: $\text{MeCl}_2 = 1:1$ для композигов 2-ой и 3-ей групп и 1:2 для композигов 1-ой группы. Содержание металлов в фильтрагах после синтеза композигов было определено методом эмиссионной спектроскопии, затем по разнице с первоначальным содержанием металлов в хлоридах определено их содержание в композиге. Как показали выполненные исследования, после фильтрования и промывания композигов 1-ой группы катионы никеля и кобальта задерживаются в них заметно в меньших количествах, чем было введено в виде хлоридов, и не сохраняются исходно заданные соотношения между ними. Для 2-ой группы ПАни-композигов задерживается практически всё введенное количество никеля (94 %) и несколько меньшее кобальта (84 %). В композигах 3-ей группы, полученных с выпариванием растворителя, сохраняются исходно введенные количества Ni (II) и Co (II).

Выполненными рентгенофазовыми анализами (РФА) было установлено, что состав ПАни-композигов определяется условиями их синтеза и количеством металлсодержащих компонентов. Было показано, что в составе Ni-Co-ПАни-композигов 1-ой группы до гидрирования присутствуют кристаллические фазы аммиачного комплекса сульфата

кобальта $((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, а также $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и NiO с соответствующими пиками меньшей интенсивности. ПАни-композиты 2-ой группы, содержание металлов в которых существенно выше, чем в композитах 1-ой группы, представлены, главным образом, аморфной фазой с редкими пиками кристаллических фаз низкой интенсивности. В составе композитов 3-ей группы, полученных с выпариванием растворителя, имеются кристаллические фазы исходно введенных хлоридов никеля (II) и кобальта (II). В составе композитов всех трех групп после электрокаталитического гидрирования *n*-НА присутствуют только кристаллические фазы $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$, а в некоторых из них кристаллические фазы Ni^0 и Co^0 или их сплавов с пиками низкой интенсивности.

Применение Ni-Co-ПАни-композитов 1-ой группы для активации медного катода в электрогидрировании *n*-НА (анод Pt-сетка; католит – 2%-ный раствор NaOH с добавлением этанола (2:1); $I = 1,5 \text{ A}$; $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $C_{n\text{-НА}} = 0,066 \text{ моль/л}$; $m_{\text{кт}} = 1 \text{ г}$) показало (таблица 1), что процесс гидрирования проходит с более высокими скоростями, чем на монометаллических ПАни-композитах и незначительно выше, чем при электрохимическом восстановлении *n*-НА. Однако степень превращения *n*-НА, или его конверсия (α), оказалась несколько ниже, чем в случае монометаллических композитов. В тоже время, хроматографические анализы указывают на их близкие результаты.

Ni-Co-композиты ПАни 2-ой группы показали себя менее активными, чем их монометаллические аналоги, за исключением композита ПАни+ $\text{NiCl}_2(3)+\text{CoCl}_2(1)$ с наиболее высоким содержанием Ni и низким содержанием кобальта (таблица 1) в составе гидроксидов.

Электрогидрирование *n*-НА на ПАни-композитах 3-ей группы (на трех из пяти композитов) осуществляется со скоростями, немного более высокими, чем при применении монометаллических композитов, но ниже чем в электрохимическом восстановлении *n*-НА. При этом значения конверсии *n*-НА практически воспроизводят результат электрохимического восстановления *n*-НА (таблица 1).

В целом можно отметить что, несмотря на существенно меньшее содержание никеля и кобальта в ПАни композитах 1-ой группы, их электрокаталитическая активность выше, чем у соответствующих монометаллических композитов и у биметаллических Ni-Co-композитов ПАни, полученных в других условиях синтеза.

Таблица 1. Электрокаталитическое гидрирование *n*-НА на ПАни+NiCl₂+CoCl₂

Композит	Содержание металлов в 1 г композита		W, мл H ₂ /мин ($\alpha=0,25$)	α , %	Состав экстрактов	
	Ni	Co			<i>n</i> -ФДА, %	<i>n</i> -НА, %
Св-катод	-	-	6,6	89,5	88,4	11,6
Композиты 1 группы						
ПАни+CoCl ₂ (1:2)	-	0,147	4,8	85,7	85,6	14,4
ПАни+NiCl ₂ (1:2)	0,151	-	5,2	84,0	84,6	15,4
ПАни+NiCl ₂ (1)+CoCl ₂ (1)	0,053	0,036	6,3	81,9	84,4	15,6
ПАни+NiCl ₂ (1)+CoCl ₂ (2)	0,026	0,039	6,8	78,7	82,8	17,2
ПАни+NiCl ₂ (1)+CoCl ₂ (3)	0,002	0,039	6,8	82,3	91,4	8,6
ПАни+NiCl ₂ (2)+CoCl ₂ (1)	0,064	0,022	5,7	73,7	82,5	17,5
ПАни+NiCl ₂ (3)+CoCl ₂ (1)	0,071	0,012	6,1	79,2	90,8	9,2
Композиты 2 группы						
ПАни+NiCl ₂ (1:1),	0,152	-	6,1	81,4	-	-
ПАни+CoCl ₂ (1:1)	-	0,043	5,2	74,7	-	-
ПАни+NiCl ₂ (1)+CoCl ₂ (1)	0,114	0,111	5,1	70,9	62,3	37,7
ПАни+NiCl ₂ (1)+CoCl ₂ (2)	0,045	0,075	4,7	71,2	74,7	25,3
ПАни+NiCl ₂ (1)+CoCl ₂ (3)	0,037	0,104	4,9	77,9	71,1	28,9
ПАни+NiCl ₂ (2)+CoCl ₂ (1)	0,169	0,072	5,5	79,2	77,1	22,9
ПАни+NiCl ₂ (3)+CoCl ₂ (1)	0,172	0,050	6,9	74,3	82,1	17,9
Композиты 3 группы						
ПАни+NiCl ₂ (1:1)	0,275	-	5,0	80,0	87,7	12,3
ПАни+CoCl ₂ (1:1)	-	0,174	6,2	85,7	-	-
ПАни+NiCl ₂ (1)+CoCl ₂ (1)	0,084	0,084	5,8	85,2	-	-
ПАни+NiCl ₂ (1)+CoCl ₂ (2)	0,052	0,104	5,7	88,0	84,3	15,7
ПАни+NiCl ₂ (1)+CoCl ₂ (3)	0,041	0,123	6,2	89,5	85,5	14,5
ПАни+NiCl ₂ (2)+CoCl ₂ (1)	0,110	0,055	6,4	88,6	85,6	14,4
ПАни+NiCl ₂ (3)+CoCl ₂ (1)	0,118	0,039	6,3	89,4	93,6	6,4

Список литературы

1. Jiang H.J., Xu Q. Recent progress in synergistic catalysis over heterometallic nanoparticles // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 13705 – 14725.
2. Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М. Биметаллические наносплавы в гетерогенном катализе промышленно важных реакций: синергизм и структурная организация активных компонентов // *Успехи химии.* 2014. Т. 83. № 8. С. 718 – 732.
3. Koper M.T.M. Electrocatalysis on bimetallic and alloy surfaces // *Surface Sci.* 2004. V. 548. P. 1 – 3.

ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЦ ZrO_2 РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ ДИСПЕРСНОСТИ НА ОСАЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА КЭП С МАТРИЦЕЙ ИЗ НИКЕЛЯ

Хайбиева В.Ш., Фомина Р.Е., Хацринов А.И.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань
venera.khaybieva@yandex.ru*

В настоящее время возрастают требования техники к материалам, используемым в таких отраслях промышленности, как медицинская, химическая, авиационная, машиностроительная и др. Требуются высокие значения тепло- и электропроводимости, износостойкости, пластичности, а также ценным является приобретение эксплуатируемыми в технике изделиями жаропрочности, химической стойкости, твердости. В связи с этим разрабатываются композиционные электрохимические покрытия (КЭП), способствующие улучшению эксплуатационных характеристик используемых материалов [1].

Покрытия получают электроосаждением металла (матрицы) с дисперсной фазой. Никель легко образует покрытия со многими частицами, применяемыми в качестве дисперсной фазы (ДФ), в связи с этим он имеет широкое применение в качестве материала матрицы. Никелевые покрытия не способны достаточно эффективно электрохимически защищать железо от коррозии [2]. Основное условие для обеспечения защиты железа от воздействия внешней среды – беспористость никелевых покрытий.

Получить беспористое покрытие никелем затруднительно, вследствие кристаллической неоднородности поверхности основного металла и наличия в ней различных дефектов механической обработки. Одним из способов устранения пористости является диспергирование в металлической матрице наночастиц. Дисперсная фаза

равномерно распределяется в никелевой матрице, препятствуя тем самым окислению железа за счет уменьшения пористости покрытий.

В качестве дисперсной фазы в данной работе используется диоксид циркония. Известно [3], что данные частицы способствуют улучшению эксплуатационных характеристик покрытий, что предопределяет их использование в различных отраслях промышленности. В связи с этим исследовали возможность получения КЭП с матрицей из никеля с ДФ диоксида циркония различной дисперсности.

Использовали электролит никелирования следующего состава, г/дм³: NiSO₄·7H₂O–75; Na₂SO₄·10H₂O–50; H₃BO₃–30; NaCl–10. Оптимальные условия получения КЭП: $i_k=2A/dm^2$; pH=5,6-5,8; t=20±2°C. В качестве ДФ для модифицирования электролита выступал ZrO₂ марки МРТУ 6-09-905-63, полученный методом осаждения («микрочастицы»), диапазон размера частиц от 1 до 100 мкм, и ZrO₂, полученный плазмохимическим методом («плазмо-частицы»), диапазон размера частиц от 50 нм до 60 мкм.

Методом рентгенофазового анализа было определено, что частицы обоих марок содержат тетрагональную и моноклинную сингонии с преобладанием моноклинной системы. Показано, что повышение концентрации частиц обоих видов приводит к увеличению физико-химических свойств (вязкости, плотности) электролитов-суспензий (ЭС).

При выбранной плотности тока изучали составы КЭП. Доля дисперсной фазы (ДФ) в покрытиях изменяется от 0,2 до 1 % в случае плазмохимического метода и от 0,3 до 2% в случае частиц, полученных методом осаждения.

Покрытия Ni-ZrO₂ характеризуются повышенной (в 1,4 раза) микротвердостью по сравнению с контрольным образцом. Это, возможно, связано с тем, что частицы диоксида циркония способствуют уплотнению осадка и формированию мелкокристаллических покрытий, а также с изменением их морфологии, что видно на рис.1 и 2.

При переходе от контрольного покрытия (рис. 1а, 2а), которое имеет поверхность с параллельными текстурными бороздами и редкими микроглобулами 5 – 10 мкм, к КЭП Ni-ZrO₂ микроструктура заметно меняется. Поверхность композиционных покрытий с микрочастицами ZrO₂ (рис.1b,1c) становится слегка гофрированной и образована микроглобулами, размером 1-5 мкм и палочковидно-игольчатыми структурами длиной от 20-50 мкм. В случае плазмо-частиц поверхность приобретает иной вид (рис.2b,2c). Поверхность становится псевдогофрированной с параллельными текстурными бороздами, покрытой

плотно расположенными микроглобулами размерами 2-5 мкм, но в отличие от КЭП Ni-ZrO₂ (микрочастицы) палочковидно-игольчатых структур содержится в меньшей степени.

Сравнение защитной способности Ni и КЭП на его основе показывает снижение массового показателя коррозии для КЭП Ni-ZrO₂ и увеличение его защитной функции в 2,4 раза по сравнению с контрольными осадками. Вероятно, улучшение коррозионной стойкости КЭП связано с изменением морфологии покрытий и с уменьшением их пористости. При введении частиц ZrO₂ различного метода получения и степени дисперсности в электролит-суспензию пористость покрытий уменьшается в обоих случаях.

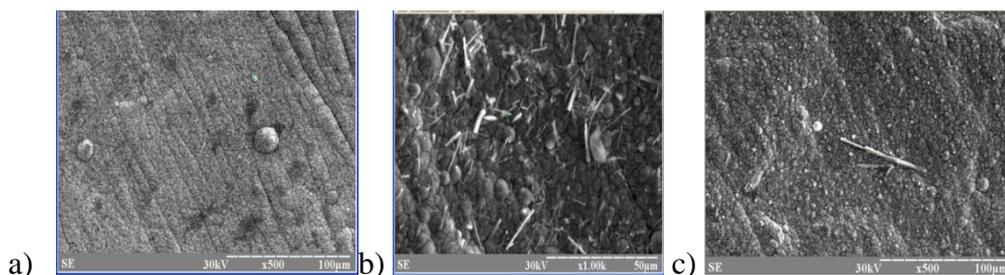


Рис. 1 - Микрофотографии поверхности покрытий с частицами ZrO₂ (микро).

Концентрация: а – 0 г/дм³ (ув.500 раз); б – 15 г/дм³ (ув.1000 раз); с – 35 г/дм³ (ув.500 раз).

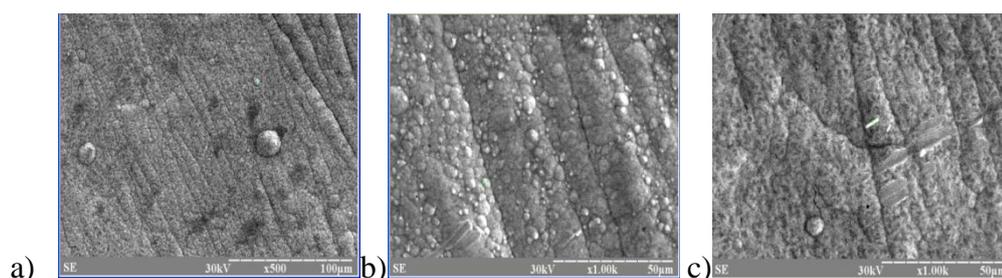


Рис. 2 - Микрофотографии поверхности покрытий с ZrO₂ (плазمو).

Концентрация: а – 0 г/дм³ (ув. 500 раз); б – 15 г/дм³ (ув. 1000 раз); с – 50 г/дм³ (ув. 1000 раз)

Обнаружено, что частицы диоксида циркония уменьшают износостойкость никелевого покрытия в 1,2 раза как в случае плазмо- частиц, так и частиц микропорядка. Это происходит за счет включений твердых частиц диоксида циркония в никелевую матрицу.

Изучали влияние частиц диоксида циркония на электровосстановление никеля. Процесс электроосаждения идет с деполяризацией при малых плотностях тока, предположительно за счет того, что частицы ZrO₂ активируют поверхность, образуя новые активные центры, где идет кристаллизация никеля. При одном и том же потенциале сила тока выше у КЭП, что говорит об увеличении скорости катодного процесса.

Таким образом, в ходе работы было выявлено незначительное улучшение изученных характеристик от введения плазмо-частиц в электролит по сравнению с частицами

микропорядка. Использование частиц диоксида циркония (как полученных плазмохимическим методом, так и методом осаждения) в качестве дисперсной фазы при образовании КЭП может привести к модифицированию никелевой матрицы для самых различных целей.

Список литературы

1. Сайфуллин Р.С. Неорганические композиционные материалы. М.: Химия, 1983. 304 с.
2. Ямпольский А.М. Краткий справочник гальванотехника. Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1981. 269 с.
3. Рутман Д.С. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония. М.: Metallургия, 1985. 136 с.

ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ИЗДЕЛИЯ НА ОСНОВЕ ОПАЛ-КРИСТОБАЛИТОВЫХ ПОРОД

Шакиров Т.Р., Нажарова Л.Н., Квашнина Т.С.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г.Казань

linajar@mail.ru

В последнее время в индустрии строительных материалов наблюдается тенденция к увеличению использования опал-кристобалитовых пород (диатомитов, трепелов, опок), для изготовления различных изделий, имеющих многоцелевое назначение. Наибольшее применение нашли диатомиты. Их использование обусловлено широким распространением запасов (около 3 млрд. т), близостью минералогического и химического состава месторождений, высоким содержанием активного SiO₂ и природной нанопористой структурой (П=10 – 75 %) [1]. Эти характеристики позволяют получать изделия, применение которых с позиции их экономических, экологических, механических и тепловых свойств целесообразно.

Целью работы является получение пористых изделий с улучшенными физико-механическими и теплотехническими характеристиками на основе глинистого сырья и диатомита.

В работе использовалась глина ($d \leq 1\text{мм}$) «Ключищенского месторождения» Республики Татарстан и диатомит ($d \leq 1\text{мм}$) «Инзенского месторождения» Ульяновской области. Химические составы компонентов приведены в таблицах 1 и 2. Диатомит

использовали «сырой», а также предварительно подвергали термической обработке при $t=520^{\circ}\text{C}$ в течение 2 часов с целью удаления воды и органических соединений. При этом получали продукт, содержащий SiO_2 около 93 % [2]. Для изготовления образцов глину и диатомит смешивали в различных соотношениях, затворяли полученную смесь до получения однородной массы, формовали плитки 50x50x10 мм и оставляли на сутки в герметичной таре. Обжиг осуществлялся при следующем режиме: температура обжига $t=950^{\circ}\text{C}$, подъем температуры со скоростью 8 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и выдержка в течение 3 часов. Изделия оставались в печи до полного охлаждения.

Определение физико-механических характеристик осуществлялось согласно требованиям нормативных документов [4, 5]. Результаты испытаний образцов приведены в таблице 3.

Таблица 1. Химический состав диатомита Инзенского месторождения Ульяновской области, % масс.

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	SO_3	ППП
81,08	0,32	5,63	2,67	0,01	0,01	0,68	0,87	0,19	1,14	0,08	0,05	7,5

Таблица 2. Химический состав глины Ключищенского месторождения Республики Татарстан, % масс.

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	ППП
71,41	0,96	12,3	5,20	1,09	1,44	0,60	2,41	5,35

Таблица 3. Результаты испытаний керамических образцов

Состав шихты, % масс		Усадка, %	Средняя плотность черепка, $\text{г}/\text{см}^3$	Водопоглощение, %	Общая пористость, %	Коэффициент теплопроводности, рассчитанный по Некрасову В.П. [3] λ , Вт/(м•К)
глина	Диатомит (термообработанный)					
100	0	5,9	1,93	10,24	30,51	0,48
75	25	5,7	1,39	27,13	37,12	0,32
50	50	5	1,13	43,53	50,44	0,25
25	75	5	0,95	50,00	51,72	0,21
0	100	4	0,81	66,48	53,12	0,19

Согласно полученным результатам, видно, что с увеличением содержания диатомита, прошедшего предварительную термическую обработку, уменьшается масса и средняя

плотность изделий. Образцы, изготовленные из 100 % -ного диатомита легче керамических практически в 2 раза. Усадка изделий также уменьшается с 5,9 % до 4 %. В случае использования «сырого» диатомита усадка образцов возрастает и для соотношения глина:диатомит (50:50) и (0:100) составит 8,54 % и 8,74 % соответственно. Значения средней плотности для этих образцов составляют 1,33 г/см³ (для образца 50:50) и 1,01 % (для образца 0:100).

В последнее время к современным строительным материалам, наряду с механической прочностью, представляют высокие требования по теплоизоляционным свойствам. Для оценки теплоизоляционных свойств в работе провели расчет коэффициентов теплопроводности [3]. Значения находятся в диапазоне от 0,48 до 0,19, что соответствует нормам по ГОСТ 530-2012. Также экспериментально определяли теплофизические характеристики образца из 100 %-ной глины Ключищенского месторождения Республики Татарстан. Коэффициент теплопроводности составил $\lambda=0,287$ Вт/(м•К) и термическое сопротивление $R=0,06$ (м²•К)/Вт. Определение проводили на приборе ИТП-МГ4 «100» в АТСИЦ ФГУП ЦНИИГеолнеруд г. Казань. Для установления соответствия между теоретическими и экспериментальными значениями теплопроводности необходимо введение коэффициентов, учитывающих гранулометрический и минералогический составы исследуемых минералов.

По результатам проведенных исследований можно рекомендовать использовать диатомит в качестве добавки для получения керамических изделий с высокой пористостью 51% и низкой теплопроводностью 0,21 Вт/(м•К) при температурах 950⁰С.

Список литературы

1. Дистанов У.Г. Кремнистые породы СССР // Татарское книжное издательство, 1976. 412 с.
2. Филиппович Е.Н., Хацринов А.И., Скворцов А.В., Сулейманова А.З. Выбор оптимальных условий термической обработки диатомита Инзенского месторождения Ульяновской области для синтеза кристаллических силикатов натрия // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 5. С. 83 – 86.
3. Микульский В.Г. Строительные материалы // Ассоциация строительных вузов. 2004. 536 с.
4. ГОСТ 2409-95 (ИСО 5017-88). Огнеупоры. Методы определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения // Введен 01.01.97. Минск: Издательство стандартов, 1995.
5. ГОСТ 473.3-81. Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения водопоглощения // Введен 01.07.82. М.: Издательство стандартов, 1982.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ТЕХНОЛОГИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ
И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ И ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ 5-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИАРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ

Андина А.В.,¹ Мирочник А.Г.,² Каминский В.А.¹

¹Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

²Институт химии ДВО РАН, Владивосток

argentum_fantaziya@mail.ru

В настоящее время ведется интенсивное изучение спектрально-люминесцентных свойств различных полифункциональных соединений, содержащих в своей структуре фармакофорные фрагменты [1 – 3]. Особое внимание уделяется изучению их возбужденных состояний, как экспериментальными, так и теоретическими методами. В данной работе методами квантовой химии в программном пакете Gamess-Us с использованием метода функционала плотности в базисах TZV, 6-31 d, 6-311 d, р с использованием функционалов рbe0 и b3lyp исследованы основные и синглетные возбужденные состояния 5-полиарилзамещенных производных барбитуровой кислоты (Рисунок 1), кристаллы и растворы которых обладают интенсивной люминесценцией.

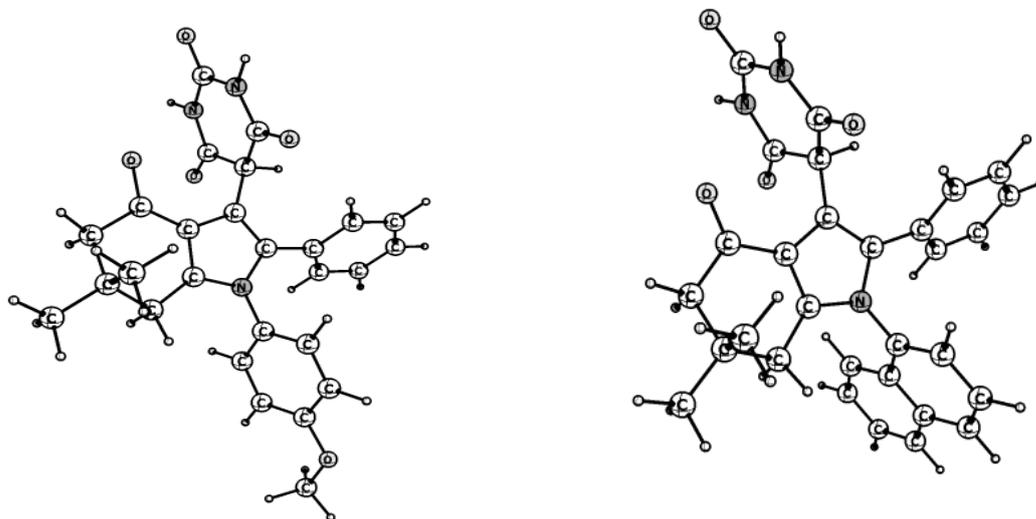


Рис. 1. Оптимизированное строение 5-полиарилзамещенных производных барбитуровой кислоты. Базис TZV, функционал b3lyp.

В данной работе нами исследованы электронные спектры поглощения и эмиссии, а также влияния оптического возбуждения на возможность эксимерообразования в основном и

возбужденном состоянии. Проведен квантово-химический расчет полной энергии веществ, оценена величина зарядов на атомах.

Список литературы

1. Андина А. В., Андин А. Н. Синтез функциональных производных 4,5,6,7-тетрагидроиндола методом трехкомпонентной конденсации // ЖОрХ. 2015. Т. 51. С. 1060 – 1061.
2. Braun R.U., Müller T.J.J. Synthesis. 2004. №. 14. P. 2391.
3. Nabavi S., Alizadeh N. Sensors and Actuators B. 2014. Vol. 200. P. 76.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ОКСИДОВ НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

Бабкина Т.А.

Ухтинский государственный технический университет, г.Ухта

tababkina85@yandex.ru

Эпоксидные полимеры могут содержать гидроксильные группы, электроотрицательные атомы, такие как кислород, хлор и пр., которые способны взаимодействовать с поверхностью оксида. С этой точки зрения, понимание характера кислотно-основных межфазных взаимодействий между поверхностью оксида и органическими функциональными группами, имеет решающее значение при определении последующей адгезии и механических свойств эпоксиполимерных материалов [1].

К сожалению, единого подхода, который позволял бы проводить оценку потенциально возможного взаимодействия на межфазной границе, прогнозировать и регулировать данное взаимодействие, до сих пор не существует. В работах ван Осса с коллегами, Кинлока, Фоукса приводятся результаты оценки кислотно-основных свойств некоторых полимерных поверхностей, однако экспериментальный материал разрознен, а для композиционных материалов такие данные практически отсутствуют. Среди проблем, возникающих при этом, значительное место принадлежит физико-химическим явлениям, адсорбции высокомолекулярных соединений на поверхностях различной природы, особенно под влиянием внешнего интенсивного воздействия, взаимодействиям на границе раздела фаз.

Одним из способов оценки влияния кислотно-основных свойств оксидов металлов на адгезионные свойства эпоксиполимерных матриц является анализ изменения значений свободной поверхностной энергии модифицированных эпоксидных матриц в сравнении с исходным материалом.

Свободная поверхностная энергия рассчитывается на основе краевого угла смачивания поверхности различными тестовыми жидкостями. Стандартный метод измерения краевого угла, используемый в оптических приборах – метод лежащей капли.

В данной работе измерения краевого угла смачивания производились с помощью прибора ОСА-20, программное обеспечение которого предусматривает несколько методов расчета свободной энергии поверхности, позволяющих выделить в том числе дисперсионную и кислотно-основную составляющую поверхностной свободной энергии: методы Зисмана, Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле (Owens, Wendt, Rabel and Kaelble), метод Шульца (Schultz), метод Фоукса (Fowkes), метод Ву (Wu) и метод ван Осса (van Oss) и Гуда (Good).

Расчет свободной энергии поверхности по методу Оусса и Гуда применим для изучения свойств поверхности твердых материалов, с учетом кислотно-основной составляющей Оусс и Гуд выделяют дисперсионную и полярную составляющие свободной энергии поверхности, описывая полярный компонент с помощью льюисовых кислот и оснований, получая трехкомпонентную модель.

Кислотно-основная составляющая определяется кислотной и щелочной способностями поверхности и рассчитывается по формуле (1):

$$\sigma^{ab} = 2\sqrt{\sigma^- \cdot \sigma^+}, \quad (1)$$

Где σ^- – мера поверхностной основности, σ^+ – мера поверхностной кислотности

Для решения уравнения Оусса и Гуда (2) необходимо иметь данные, как минимум, по трем жидкостям: поверхностную основность, поверхностную кислотность и значение и краевого угла смачивания поверхности. Как минимум две жидкости должны иметь кислотную и основную составляющие, отличные от нуля. Кроме того, хотя бы одна жидкость должна иметь равные основную и дисперсную составляющие, обычно для этих целей используют воду, т.к. она нейтральна по шкале Льюиса[2].

$$\sigma_L(1 - \cos\theta) = \sigma_s + \sigma_L - 2\left(\sqrt{\sigma_L^D \cdot \sigma_s^D} + \sqrt{\sigma_L^+ \cdot \sigma_s^-} + \sqrt{\sigma_L^- \cdot \sigma_s^+}\right), \quad (2)$$

где σ_L – поверхностное натяжение жидкости; σ_s – свободная поверхностная энергия твердого тела; σ_L^P и σ_s^P – полярная составляющая свободной поверхностной энергии жидкости и твердого тела соответственно; σ_L^D и σ_s^D – дисперсная составляющая свободной

поверхностной энергии жидкости и твердого тела соответственно, θ – краевой угол смачивания твердой поверхности жидкостью [3] .

Полученные результаты и анализ литературных данных позволяют утверждать, что модифицирование позволяет уменьшить остаточные напряжения на границе раздела, улучшить смачивание связующим поверхности субстрата и регулировать механизм разрушения приповерхностных слоев полимерной матрицы. Кроме того, модифицирование позволяет существенно расширить диапазон их физико-механических характеристик для получения материалов с необходимыми свойствами.

Список литературы

1. Строганов В.Ф. Проблемы адгезионной прочности эпоксидных полимер-полимерных модифицированных клеев и компаундов при реализации высокотехнологичных строительных технологий // Полимеры в строительстве. 2014. № 1. С. 108-123.
2. Старостина И. А., Махрова Н. В., Стоянов О. В., Аристов И. В. Оценка кислотного и основного параметров свободной поверхностной энергии с помощью полимерных поверхностей // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 14. С. 150-157.
3. Киселев М. Г., Савич В. В., Павич Т. П. Определение краевого угла смачивания на плоских поверхностях // Наука и техника. 2006. № 1. С. 38 – 41.

ЗАПОЛНЕНИЕ НАНОТРУБОК $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА (III) В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Гатина Э.Н., Масленникова Т.П.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, г. Санкт-Петербург

gatina.en@iscras.ru

Разработка и производство новых нанокompозитов играет огромную роль во всем мире. За рубежом основным объектом исследований является целый комплекс наноматериалов конструкционного и функционального классов, наноматериалов в электронике, медицине, биотехнологии и т.д., относящихся к группе нанокompозитов [1]. В России же особую важность уделяют развитию нанотехнологий в ключевых секторах

экономики: оборонном, топливно-энергетическом, машино- и авиостроении, строительной индустрии и др.

На сегодняшний день достигнуты определенные успехи в получении композитных наноматериалов с улучшенными характеристиками, связанными в первую очередь с использованием функциональных наноразмерных наполнителей: нанотрубок, фуллеренов, наноалмазов [2].

Нанотрубки с локализованными в их полостях соединениями металлов или сформированные на их основе композиты типа «нанотрубка/наночастицы Мет» могут использоваться в производстве проводящих пластиков, в фильтрах тонкой очистки и мембранах [3]. С целью оптимизации процессов внедрения жидкостей во внутреннее пространство нанотрубок, нами были начаты работы по заполнению гидросиликатных нанотрубок в гидротермальных условиях.

Нанотрубчатый материал состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ был получен в гидротермальных условиях при температуре 350 °С, давлении в автоклаве до 70 МПа в течение 24 ч из смеси оксидов магния и кремния, взятыми в расчете на стехиометрию хризотила в 1 % масс. растворе NaOH [4]. После синтеза образцы отмывали в дистиллированной воде до нейтральной реакции в присутствии фенолфталеина и проверяли на структурную однородность и монофазность с помощью РФА и ПЭМ.

В качестве веществ, вводимых в нанотрубки, были использованы соли железа – нитраты и хлориды ($FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3$). Заполнение нанотрубок солями Fe (III) происходило в водных растворах соответствующих соединений при различных концентрациях и вариациях температуры (табл. 1). Давление в автоклаве при обработке образцов нанотрубок растворами составляло 70 МПа.

Таблица 1. Условия заполнения нанотрубок растворами солей Fe (III)

Раствор / Условия	Концентрация, М	Температура, °С	Время, ч
$FeCl_3$	0.01 – 1.00	200 – 250	2 и 24
$Fe(NO_3)_3$	0.01 – 1.00	200 – 250	2 и 24

Все полученные после заполнения образцы нанотрубок были исследованы комплексом физико-химических методов анализа (РФА, ИК-спектроскопии, ПЭМ, СЭМ, химический анализ). В результате полученных данных установлено, что обработанные образцы сохранили трубчатую морфологию. Заполнение при гидротермальных условиях идет

интенсивно, уже после 2 ч обработки появляется новая фаза – α - Fe_2O_3 . Однако, при использовании больших концентраций (0.5 – 1.0 М) раствора и длительных температурных обработках, начинается деформация и разрушение трубчатой структуры образцов, что связано с повышенной кислотностью растворов.

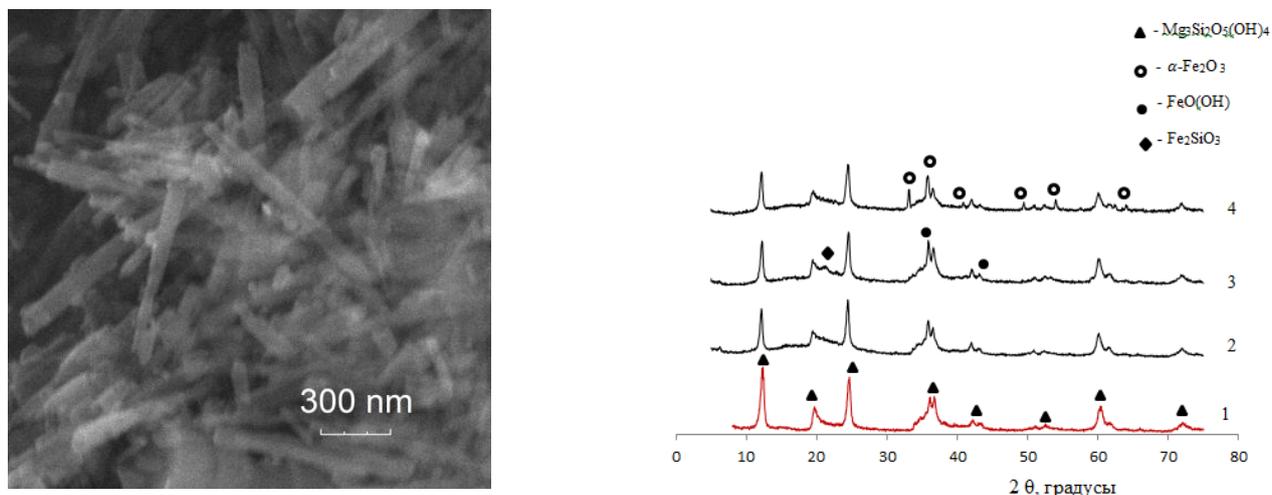


Рис.1. Электронная микрофотография заполненных гидросиликатных нанотрубок раствором 0.01 М $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ при температуре 250 °С и рентгеновские дифрактограммы исходных нанотрубок (1) и образцов, обработанных при 200 °С 0.01 М $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (2) и 0.01 М FeCl_3 (3), 0.01 М $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ при 250 °С (4)

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 17 (координатор – акад. Н.Т. Кузнецов) и стипендии Президента РФ (грант № СП-2302.2015.1).

Список литературы

1. Горынин И.В. Исследования и разработки в области конструкционных наноматериалов // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 3-4. С. 36 – 57.
2. Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбушев В.В. и др. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокомпозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям // Успехи химии. 2013. 82 (4). С. 303 – 332.
3. W. Zhang, X.D. Zuo and C.W. Wu Synthesis and Magnetic Properties of Carbon Nanotube-Iron Oxide nanoparticle Composites for Hyperthermia: A Review // Rev. Adv. Mater. Sci. 2015. 40. P. 165 – 176.

4. Корыткова Э.Н., Бровкин А.С., Масленникова Т.П., и др. Влияние физико-химических параметров синтеза на рост нанотрубок состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ в гидротермальных условиях // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 2. С. 215 – 228.

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ МЕТОДОМ ГОМОГЕНИЗАЦИИ ИОННЫМ ОБМЕНОМ

Грязнова М.С., Белая Е.А.

Челябинский государственный университет, г. Челябинск

masha_gryaznova@mail.ru

В современной неорганической химии большое внимание уделяется твердофазным реакциям. Главной проблемой этих реакций является гомогенизация исходных продуктов. Известно, что твердофазные взаимодействия в подавляемом большинстве случаев лимитируются диффузией. За счет высокой степени гомогенизации диффузионные затруднения, существующие при протекании твердофазных взаимодействий, минимизируются. Существуют различные методы гомогенизации: физические (это различные варианты механического перемешивания и измельчения) и химические (криохимическое осаждение (сублимационная сушка), распылительная сушка, соосаждение, золь-гель метод). Так же существуют специфические методы – это механохимическая, микроволновая и ультразвуковая обработки [1].

Ионный обмен как метод гомогенизации стали применять совсем недавно для создания пленок и аморфных порошков [2, 3].

Цель работы – получение алюмомагниевои шпинели методом гомогенизации ионным обменом.

Для эксперимента использовали катиониты марки КУ-2 и КУ-2-8, синтезированный из сульфированного полистирола катионообменный материал (КМП), а также $Al(NO_3)_3$ и $Mg(NO_3)_2$ марки «х.ч».

К подготовленным катионнообменным материалам добавляли раствор, содержащий эквимолярное количество азотокислых солей алюминия и магния. После выдержки в течение 24 часов, смесь прокаливали при температуре $700^{\circ}C$ в течение 1 часа. Наибольший выход продукта наблюдался при использовании КМП.

Термообработанные образцы представляли собой порошки белого цвета, которые исследовали с помощью рентгенофазового анализа (Rigaku Ultima IV).

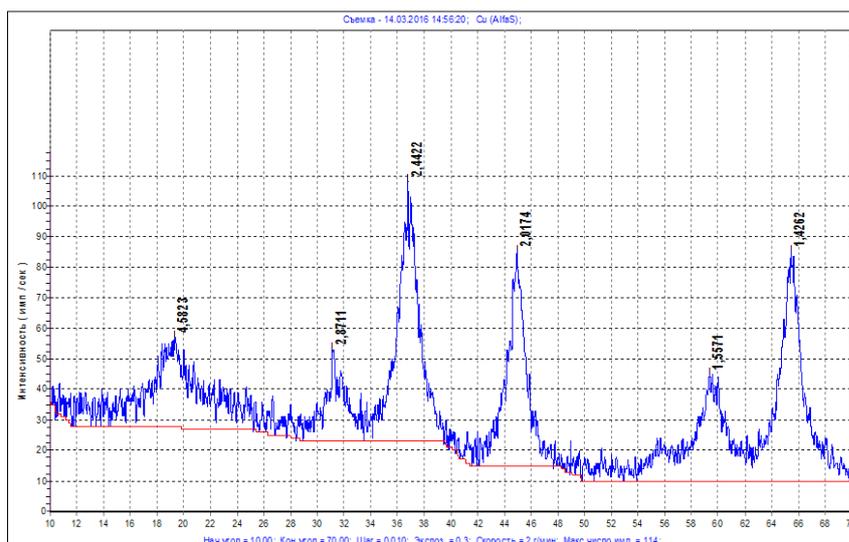


Рис. 1. Рентгенограмма образца, полученного при помощи сульфированного полистирола.

Дифрактограмма образца, полученного из сульфированного полистирола (рис. 1), указывает на образование алюмомагниево-шпинели (ICDD № 21-1152 (табл. 1)).

Таблица 1. Результаты обработки рентгенограммы $MgAl_2O_4$

2 θ , град	D, Å	I (%)
19,028	4,66	35
31,27	2,858	40
36,85	2,437	100
38,522	2,335	4
44,83	2,02	65
55,656	1,65	10
59,367	1,5554	45
65,238	1,4289	55
68,673	1,3662	4

Дифрактограммы образцов, синтезированных из катионитов КУ-2 и КУ-2-8, показали, что данные порошки также имеют структуру шпинели.

Список литературы

1. Русанов А. И. Термодинамические основы механохимии. СПб.: Наука, 2006. – 221 с.
2. Форостяная Н.А. Физико-химические закономерности получения твердых растворов в системе CdS-PbS путем ионообменной трансформации. Автореф. на дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2014.
3. Сафронова Т.В. и др. Свойства порошка аморфного пирофосфата кальция, синтезированного с использованием ионного обмена, для получения биокерамики. // Неорганические материалы. 2015. Т.51. № 11. С. 1269 – 1276.

КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА ТИМОЛОВОГО СИНЕГО В РАЗНЫХ УСЛОВИЯХ

Камнева Н.Н., Решетняк Е.А., Рисухина А.И.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, г. Харьков

nkamneva@gmail.com

Контроль кислотности в водных объектах различного состава является традиционным в практике аналитической химии. При создании новых индикаторных систем, основанных на применении реagentных растворов или сорбентов разной природы, необходимы предварительные исследования поведения индикаторов в выбранных условиях. Для красителя ΔpK_a ($= pK_a - pK_a^w$) является количественной характеристикой влияния микроокружения индикатора в выбранной среде [1].

В данной работе изучены кислотные свойства сульфоталеина тимолового синего (рис. 1) в водно-этанольных растворах (50 масс. %) в присутствии соли тетрабутиламмоний бромида (ТБАБ) с концентрациями 0.01 и 0.001 моль/л, ионную силу раствора ($I = 0.05$ моль/л) поддерживали добавками NaBr.



Рис. 1 Схема протолитических равновесий тимолового синего.

При переходе от водных к водно-этанольным растворам уменьшилась диэлектрическая проницаемость и полярность растворителя. Это привело к небольшому увеличению значений pK_a : показатель первой константы увеличился на 0,35 единицы, показатель второй константы – на 0,25ед. (в водных растворах $pK_{a1} = 1.7$, $pK_{a2} = 9.2$ [1]). Введение в водно-этанольные растворы ТБАБ привело к снижению показателей констант на 0.12 и 0.52, соответственно. Стабилизация значения ионной силы водно-этанольных растворов фоновым электролитом бромидом натрия вызвало более сильное увеличение показателей обеих констант (на 0,86 – для второй). В последнем случае результирующее изменение констант явилось проявлением действия всех трех влияющих факторов – спирта, фонового электролита и тетрабутиламмоний бромида.

Список литературы

1. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Харьков: Изд-во. ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. 326 с.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМОРФНОЙ МОДИФИКАЦИИ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ СО СТРУКТУРОЙ АРАГОНИТА ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Киселев М. М., Варганян М. А., Кирсанова С. В., Фирер А. А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва

council@muctr.ru

Проблема биосовместимости медицинских материалов для сращивания костных тканей является одной из ключевых проблем современной имплантологии. Широкое применение в настоящее время находит биокерамика на основе оксидов алюминия, циркония, фосфатов кальция, обладающая высокой твердостью, химической и износостойкостью. Для повышения биосовместимости кальцийсодержащей керамики перспективен карбонат кальция $CaCO_3$ со структурой арагонита, который не только способен срастаться с костной тканью, но и со временем заменяться ею [1].

Наиболее распространенными способами получения полиморфной модификации карбоната кальция $CaCO_3$ структуры арагонита являются методы получения его из водных растворов [2 – 4]. Способ, основанный на применении водного раствора хлорида кальция $CaCl_2$ и мочевины $(NH_2)_2CO$ является не только эффективным, но и удобным, поскольку позволяет отделить основной продукт от побочного достаточно легко [2], однако

возможность протекания описываемой авторами реакции вызывает сомнения вследствие слабой способности мочевины к гидролизу:



Исследования особенностей получения карбоната кальция CaCO_3 структуры арагонита по данной методике, проведенные ранее авторами настоящей статьи, позволили предположить, что его образование связано с присутствием в реактиве $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ примеси карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Целью настоящего исследования являлась разработка методики получения арагонитовой модификации карбоната кальция CaCO_3 из водных растворов с добавлением карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и исследование свойств полученного материала.

Карбонат кальция CaCO_3 со структурой арагонита получали из водных растворов с концентрацией 0,25 моль/л по CaCl_2 и 0,75 моль/л по азотистому соединению, применив в качестве карбонатсодержащего компонента карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и его смеси с мочевиной $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ в мольном соотношении 1:2 и 2:1. Все реактивы имели квалификацию не ниже «хч». Термостатировали рабочие растворы при температуре 90 – 100 °С с шагом 5 °С, продолжительность выдержки составляла от 60 до 120 мин. с шагом 15 мин. Выход продукта оценивали весовым методом. Для определения влияния старения осадка в маточном растворе на процесс фазообразования рабочие растворы термостатировали в течение 120 мин., затем выдерживали при комнатной температуре в течение 7 сут. Фазовый состав продуктов синтеза определяли методами технической петрографии и рентгенофазового анализа, полученные результаты хорошо согласуются. Микроструктуру порошков описывали методами технической петрографии. Целевой продукт – арагонит был получен при использовании как карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, так и его смесей с мочевиной $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ во всем исследованном температурном интервале. Выход продукта достигал 55 – 65 % от теоретического, наибольший выход продукта удалось получить при температуре 95 °С, а при 100 °С осадок образовывался в следовых количествах. Наименьшее значение выхода получено для смеси карбонат: мочевина = 1:2, что, предположительно, объясняется разложением $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и удалением CO_2 из зоны реакции.

Фазовый состав продуктов синтеза в наибольшей мере зависит от содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, а их микроструктура – от продолжительности термостатирования. Влияние температуры термостатирования на состав и свойства продукта выражено слабо. Отмечено, что при повышении температуры увеличивается степень кристалличности продукта и образуется дополнительный продукт – карбонат кальция CaCO_3 со структурой кальцита. При увеличении продолжительности термостатирования при 95 °С для всех составов наблюдался

рост игольчатых кристаллов арагонитовой модификации размерами от $\ll 1$ мкм до 5 – 12 мкм, однако при большой длительности выдержки происходило увеличение выхода модификации кальцит. Изменение содержания мочевины при неизменной длительности термостатирования влияло на распределение кристаллов арагонитовой фазы по размерам и количество образовавшегося осадка структуры кальцита. Предположительно, это объясняется ее гидротропными свойствами, поскольку при использовании чистого карбоната аммония уже после термостатирования в течение 60 мин. образовывалось не более 60 мас. % арагонита размером кристаллов до 8 мкм, при этом в виде самостоятельной фазы выделялся и кальцит размером кристаллов 10 – 12 мкм. Через 120 мин. термостатирования рабочих растворов с чистым карбонатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ выделившийся арагонит полностью превратился в кальцит. По мере замещения карбоната аммония мочевиной устойчивость арагонитовой фазы в процессе термостатирования возрастает: для смеси с мольным соотношением $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 : (\text{NH}_2)_2\text{CO} = 2:1$ кристаллы кальцита в пробе наблюдались не ранее, чем через 90 мин. от начала выдержки, а при соотношении азотистых компонентов, равном 1:2, заметное нарастание фазы кальцита происходило не ранее, чем через 105 мин. от начала выдержки. В обоих случаях фаза кальцита выделялась в виде ультрадисперсных кристаллов по периферии зерен арагонита и очевидно, образовывалась в результате его перерождения.

На фазовый состав продуктов синтеза при их старении в маточном растворе присутствие мочевины не влияет. Для всех рабочих составов на седьмые – восьмые сутки наблюдалось полное перерождение осадка со структурой арагонита в кальцит (форма кристаллов изометрическая, средний размер от 8 до 10 мкм; присутствовали отдельные кристаллы, имевшие размер до 20 мкм).

Таким образом, в работе выявлено, что состав рабочих растворов оказывает влияние на фазовый состав и микроструктуру исключительно «свежих» осадков, свойства состаренных осадков не меняются при изменении условий получения; показана целесообразность частичного замещения карбонатом аммония мочевины в составе реакционных смесей вплоть до мольного соотношения $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 : (\text{NH}_2)_2\text{CO} = 1:2$; установлена рекомендуемая длительность термостатирования не более 90 мин. при температуре не выше 95 °С.

Список литературы

1. Путьяев В.И. Современные биокерамические материалы // Соросовский образовательный журнал. 2004. Т. 8. № 1. С. 44 – 50.

2. A. Cuneyt Tas. Monodisperse Calcium Carbonate Microtablets Forming at 70°C in Prerefrigerated CaCl₂ – Gelatin – Urea Solutions // Int. J. Applied Ceramic Technology. 2009. Vol. 6. № 1. P. 53 – 59.
3. Кобелева А.Р. Технология получения карбоната кальция с заданными свойствами: автореф. дис. ... к.т.н. Пермь, 2006. 16 с.
4. Clifford Y. Tai, Chih-kuang Chen Particle morphology, habit, and size control of CaCO₃ using reverse microemulsion technique // Chemical Engineering Science. 2008. № 63. P. 3632 – 3642.

МЕМБРАННО-РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОСТЬЮ НА ОСНОВЕ КОРДИЕРИТА

Кривошапкина Е.Ф.¹, Ведягин А.А.^{2,3}, Кривошапкин П.В.¹

¹*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар*

²*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск*

³*Томский политехнический университет, г. Томск*

chemicalfox@mail.ru

Характеристики пористости (общая пористость, отношение количества закрытых/открытых пор, средний размер и распределение пор по размерам, форма пор) керамических материалов определяют их свойства и пригодность для потенциального применения. Например, микропоры необходимы для адсорбции и очистки (в том числе каталитической) газовых или жидких потоков, в то время как макропористость необходима в фильтрационных процессах очистки, в биомедицинских применениях, в теплоизоляционных материалах. Сочетание различных морфологических пор в единой монолитной матрице значительно расширяет диапазон применений. Когда пористые материалы необходимы для выполнения нескольких функций, иерархическая пористость является средством для достижения этих задач.

В данной работе разработан метод получения кордиеритовой керамики с иерархической пористой структурой. Среди многочисленных керамических материалов одно из важных мест занимают материалы на основе кордиерита Mg₂Al₄Si₅O₁₈. Отличительное свойство кордиеритовой керамики – низкий коэффициент линейного теплового расширения. Благодаря этому свойству кордиеритовая керамика отлично переносит резкие температурные перепады. Это позволяет использовать кордиерит в самых различных областях техники,

например, в качестве термостабильного носителя катализаторов, футеропрочных плит, фильтров и мембран.

В качестве исходных материалов для получения макропористой керамики использовали природное сырье (тальк, бокситы, кварцевый песок). По данным ртутной порометрии средний размер пор кордиеритовой керамики составляет 10 мкм. Микро/мезопористые слои были получены золь-гель методом из органических или неорганических предшественников при различных условиях сушки. Ксерогели получали путем сушки гелей в нормальных условиях на воздухе. Аэрогели получали путем сушки гелей в сверхкритических условиях, когда для дисперсионной среды (растворителя) характерны низкая вязкость и отсутствие поверхностного натяжения. Эта технология позволяет избежать разрушения структуры пор и дает возможность получения материалов без существенного уплотнения структуры [1].

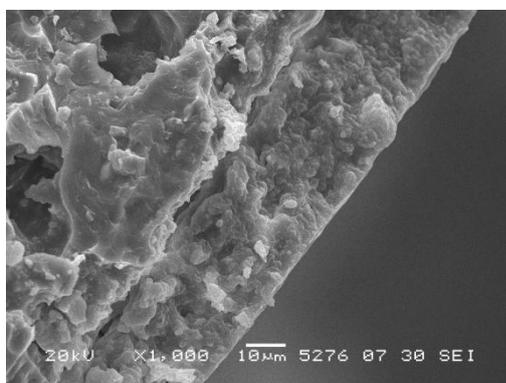


Рис. 1. СЭМ изображение микро/мезопористого слоя кордиерита на макропористой основе

Использование золь-гель метода синтеза позволяет получать образцы с высокими значениями удельной поверхности и объема пор по сравнению с методом осаждения, а применение аэрогельной методики сушки приводит к увеличению данных характеристик в 2 раза по сравнению с образцами ксерогелей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-38-00193 мол_а)

Список литературы

1. Colombo P., Vakifahmetoglu C., Costacurta S. Fabrication of ceramic components with hierarchical porosity // Journal of Materials Science. 2010. V. 45. P. 5425–5455.

СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Лебедева Е.В.¹, Лезов А.А.¹, Петров М.П.¹, Торлопов М.А.², Мартакова Ю.В.²,
Цветков Н.В.¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург

²Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

elena.lebedeva@spbu.ru

Гидрозоли частиц полисахаридов широко используют в качестве биоразлагаемых наполнителей для гелей и пластиков, покрытий и сред доставки лекарств. Нанокристаллическую целлюлозу (НЦ) используют как носитель катализаторов. Гидрозоли НЦ проявляют свойство тиксотропии уже при низких концентрациях, способны к плёнкообразованию, образуют пористые пены и гидрогели с высоким модулем упругости.

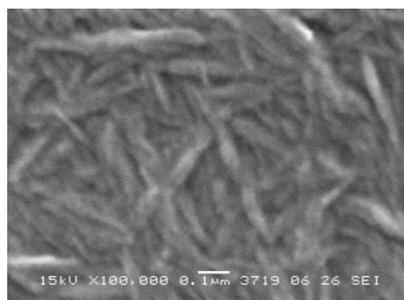


Рис. 1. СЭМ-микрофотография частиц НЦ

В работе были исследованы гидрозоли нанокристаллической целлюлозы. НЦ получали методом регулируемого гидролиза целлюлозы в среде уксусная кислота/гетерополиокислота, с последующей очисткой методом диализа (мембраны CelluSep, 5 кДа).

Исследования водных гидрозолей НЦ выполнены методами вискозиметрии, рефрактометрии, динамического рассеяния света, двойного лучепреломления в потоке и наведенного дихроизма. Получены значения инкремента плотности и показателя преломления исследуемого раствора гидрозоля НЦ. Рассчитана величина удельного парциального объема исследуемой частицы, которая составила $v = 1.0 \text{ см}^3/\text{г}$. Величина характеристической вязкости исследуемого гидрозоля НЦ составила $[\eta] = 0.74 \text{ см}^3/\text{г}$.

Методом динамического рассеяния света получено распределение интенсивности рассеянного света по гидродинамическим радиусам частиц. Основной вклад вносят частицы

НЦ с коэффициентом поступательной диффузии $D = 3.3 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ и гидродинамическим радиусом $R_h = 65 \text{ нм}$, соответствующие основной моде в спектре рассеяния. Доля частиц бóльшего размера ($R_h \sim 250 \text{ нм}$) пренебрежимо мала.

Методом двойного лучепреломления в потоке исследованы растворы гидрозоля НЦ разных концентраций. При малых градиентах скорости потока получены зависимости двулучепреломления (ДЛП) от градиента скорости потока g и от напряжения сдвига $\Delta\tau$. Зависимости хорошо экстраполируются прямыми, проходящими через начало координат, что характерно для систем при отсутствии в них большого количества крупных ассоциатов. Это позволило определить величину оптического коэффициента сдвига образца НЦ $\Delta n/\Delta\tau = 12.2 \times 10^{-8} \text{ см} \times \text{с}^2/\text{г}$.

Большая величина ДЛП в растворах гидрозоля НЦ обусловлена большой положительной анизотропией молекул, в связи с этим были измерены углы затемнения χ в области малых скоростей сдвига g и концентраций C . Вид зависимостей характерен для жестких частиц, обладающих асимметрией формы. По начальным углам наклона этих зависимостей определена величина характеристической ориентации НЦ $[\chi/g] = 0.23 \text{ рад/с}$ в потоке. Рассчитано значение времени релаксационной ориентации системы τ_0 .

Были проведены исследования релаксации наведенного дихроизма для образца гидрозоля НЦ. Дихроизм был обусловлен ориентацией частиц/агрегатов гидрозоля НЦ под действием внешнего электрического поля, которое было гармоническим с частотой 10 кГц и эффективным значением 120 В/см. Выключение поля приводило к дезориентации частиц гидрозоля НЦ, что приводило к спаду (релаксации) наведенного дихроизма. Анализ релаксационной кривой позволил произвести оценку и рассчитать распределение частиц/агрегатов НЦ в гидрозоле по размерам. Было исследовано влияние длительности воздействия электрического поля на гидрозоль. Так же была проведена оценка влияния ультразвукового воздействия различной длительности на частицы гидрозоли НК целлюлозы.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-10148).

ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКОН ДИОКСИДА ТИТАНА ТЕМПЛАТНЫМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Мартаков И.С.¹, Кучева Е.И.², Кривошапкин П.В.^{1,2}, Кривошапкина Е.Ф.¹, Торлопов М.А.¹

¹*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар*

²*Сыктывкарский государственный университет имени Питирима Сорокина, г. Сыктывкар*
gmartakov@gmail.com

Для получения материалов, обладающих заданными морфологией и свойствами, широко применяется комбинация темплатного и золь-гель метода [1]. Уникальность этого подхода заключается в возможности регулировать морфологию и свойства синтезируемого материала, что делается посредством выбора и модификации темплата, на котором в процессе золь-гель синтеза с определенной ориентацией в пространстве закрепляются исходные реагенты и формируется структура дисперсного материала [2].

Цель работы – получить волокна TiO_2 комбинацией темплатного и золь-гель методов, исследовать морфологию, текстурные характеристики и фотокаталитическую активность полученных образцов.

В качестве темплата была использована волокнистая целлюлоза хвойных пород древесины. Наноразмерные частицы TiO_2 получали золь-гель методом из тетраэтоксититана, в среде изопропанола, в присутствии небольшого количества воды и азотной кислоты [3]. Волокна диоксида титана получали пропиткой целлюлозы наночастицами диоксида титана при массовом соотношении $\text{TiO}_2/\text{целлюлоза} = 1:10$. Далее образцы высушивали и обжигали при разных температурах. Оптимальный режим обжига подбирали исходя из данных дифференциальной сканирующей калориметрии.

Для образцов волокнистого диоксида титана были изучены морфология, фазовый состав и текстурные характеристики с использованием методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), физической сорбции азота и рентгенофазового анализа. Микрофотографии волокон целлюлозы, целлюлозы пропитанной TiO_2 и титанооксидного материала, полученного темплатным методом, представлены на рис.1.

На микрофотографиях видно, что диоксид титана, полученный темплатным методом, сохраняет волокнистую морфологию исходной хвойной целлюлозы.

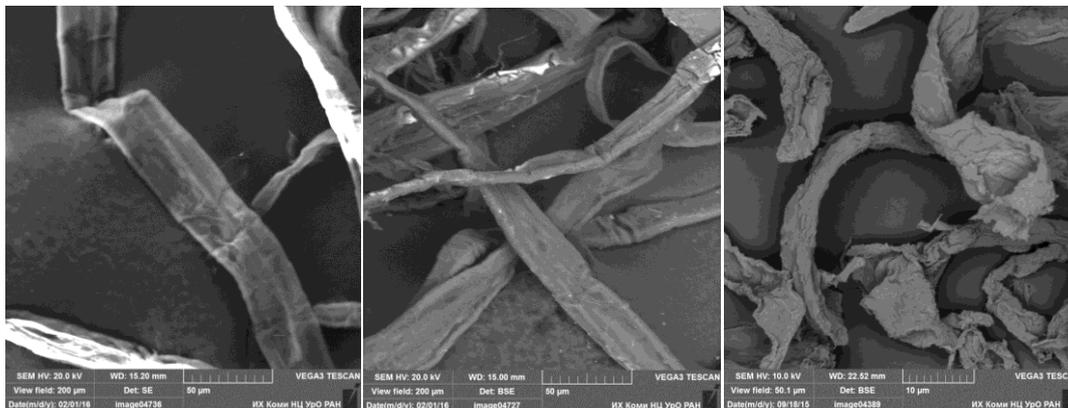


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ образцов: а) волокон исходной целлюлозы, б) целлюлозы, пропитанной золев TiO_2 , в) TiO_2 , полученного темплатным методом

По данным РФА, в образцах, полученных темплатным методом при 300–700 °С, формируется структурная модификация анатаз. Образцы TiO_2 в фазе анатаза проявляли высокую фотокаталитическую активность, сопоставимую с коммерческим катализатором в модельной реакции разложения красителя родамина Б.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-00108 мол_а. Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования (ЦКП) «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Список литературы

1. Pomogailo A. D. Polymer sol-gel synthesis of hybrid nanocomposites // Colloid Journal. 2005. Vol. 67. №. 6. P. 658-677.
2. Fan T. et al. Biomorphic Al_2O_3 fibers synthesized using cotton as bio-templates // Scripta materialia. 2005. Vol. 53. №. 8. P. 893-897.
3. В. Е. Yoldas. Journal of Materials Science. 21. 1087 (1986).

ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ГИБРИДНЫХ НАНООБЪЕКТОВ

«ЦЕЛЛЮЛОЗА – ОКСИДЫ МЕТАЛЛОВ»

Мартаков И. С., Торлопов М. А., Кривошапкин П. В., Михайлов В. И., Кривошапкина Е. Ф.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

gmartakov@gmail.com

Композиционные материалы, особенно наноконпозиты, имеют высокую значимость и широко применяются в различных областях промышленности. Наноконпозиты (или гибридные материалы) получают из большого числа материалов – металлов, стекла, керамики, био- и синтетических полимеров и т. д. Несмотря на широкое распространение нанотехнологий, мало внимания уделяется механизму взаимодействия тех или иных наночастиц с наночастицами другого типа, низкомолекулярными веществами и т.п., которое имеет место при создании наноконпозитов. Также весьма важны факторы агрегативной устойчивости гибридных наночастиц, при отсутствии которой, происходит коагуляция таких систем. Агрегативная устойчивость гибридных систем определяет области их применения – системы доставки лекарств, пищевая промышленность и др. Целью данной работы являлось исследование механизмов взаимодействия частиц нанокристаллической целлюлозы и наночастиц оксидов неорганических соединений, а также агрегативной устойчивости совместных систем в широком интервале соотношений компонентов.

Наночастицы оксидов алюминия, титана и железа (III) получали золь-гель методом. Нанокристаллическую целлюлозу получали ацетализом хлопковой целлюлозы в системе уксусная кислота/фосфорно-вольфрамовая кислота ($H_3PW_{12}O_{40}$). Объектами исследования были совместные дисперсии нанокристаллической целлюлозы и оксидов металлов в различных массовых соотношениях. Взаимодействие частиц оценивалось с помощью измерения дзета-потенциала (метод микроэлектрофореза) и размеров частиц (метод динамического рассеяния света) на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern).

Для гибридных систем проведен расчет энергии парного взаимодействия частиц по обобщенной теории ДЛФО, что дало возможность судить о влиянии электрокинетических свойств поверхности нанокристаллической целлюлозы и оксидных наночастиц на морфологию и свойства гибридных частиц; предложен сорбционный механизм гетерокоагуляции частиц.

Показано, что варьирование соотношений компонентов «целлюлоза - оксид металла» позволяет регулировать значение потенциала поверхности и размер гибридных частиц в совместных дисперсиях. Так, в определенном интервале соотношений происходит снижение

значений ζ -потенциала, что приводит к укрупнению частиц; при значениях ζ -потенциала, близких к нулю, происходит коагуляция и выпадение в осадок всех гибридных частиц, находящихся в системе. Также было установлено, что при уменьшении размеров наночастиц оксидов гибридные системы выпадают в осадок при более высоких массовых соотношениях наночастицы оксидов/наноцеллюлоза, следовательно, такие системы более агрегативно устойчивы. Данные электронной микроскопии и ИК-спектроскопии подтвердили формирование гибридных объектов «целлюлоза-оксид металла».

С использованием расчетно-экспериментального подхода и изучения агрегативной устойчивости гибридных систем «нанокристаллическая целлюлоза-наночастицы оксидов металлов», показана возможность получения как устойчивых (положительно и отрицательно заряженных) гибридных нанодисперсий, так и гибридных систем в виде крупных агрегатов с нейтральным поверхностным зарядом. Предложенный в работе подход позволяет контролировать свойства материалов, получаемых на основе гибридных частиц, что имеет высокое значение для их практического применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-00108 мол_а.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА КРЕМНИЯ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Медянкина И.С.

Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург

lysira90@mail.ru

При переработке сырья, например, титаномагнетитового или бокситового большое количество ценных компонентов теряется с отходами – красным шламом (КШ) и хвостами мокрой магнитной сепарации (ХММС), которые впоследствии складываются в шламоотвалах. Перспективным способом для решения проблемы нейтрализации таких отходов может быть использование фторидных технологий, которые в настоящее время нацелены на переработку ильменитов и небокситовых руд (каолиновые, высокоглиноземистые сланцы, анортозиты, щелочные алюмосиликаты и др.) с извлечением таких компонентов как кремний, титан, цирконий и др.

Целью настоящего исследования является установление физико-химических закономерностей процессов взаимодействия гидрофторида аммония (NH_4HF_2) с

компонентами сложных многофазных систем, составляющих основу КШ и ХММС, и разработка последовательности химических операций, которая позволит провести разделение продуктов переработки с получением наноразмерного SiO_2 .

Исследовали два способа ведения процесса фторирования гидрофторидом аммония – гидрохимический и спекательный. При спекании NH_4HF_2 более активен, так как находится в расплавленном состоянии от 126 до 230°C и, взаимодействуя с оксидными составляющими, образует комплексные фториды. Кроме того необходимо создание специального устройства для отгонки и приема газообразного кремнийсодержащего продукта. Гидрохимический способ предполагает возможность вскрытия всех кремнийсодержащих фаз и отделение нерастворимых фторидов и непрореагировавших соединений на данном этапе.

В качестве объекта исследования был использован красный шлам с высоким содержанием около 26 мас. % SiO_2 и хвосты ММС с содержанием SiO_2 не менее 50 мас. %. Гидрохимическое фторирование исходного сырья осуществлялось 10 – 20 %-ным водным раствором гидрофторида аммония. Синтез наночастиц аморфного кремнезема проводили под действием аммиачной воды (NH_4OH) при комнатной температуре до $\text{pH} \sim 9-10$. Взаимодействие NH_4HF_2 с техногенным сырьем является многоступенчатым процессом, во время которого происходит образование простых фторидов и комплексных фторметаллатов аммония [1].

Исходное сырье, промежуточные фазы и конечные продукты исследовались физико-химическими методами анализа. По данным рентгенофазового и химического анализов полученный кремнийсодержащий продукт представляет собой аморфный кремнезем с содержанием основного вещества 95–98 мас.%. Электронно-микроскопические исследования показывают, что полученный кремнезем состоит из агрегатов наночастиц размером порядка нескольких сотен нанометров (рис. 1а). Результаты энергодисперсионного анализа участка поверхности кремнезема (при увеличении $\times 1000$) показывают наличие полос кремния и кислорода. Отмечается присутствие примеси титана (рис. 1б). На дифрактограммах наблюдается гало рентгеноаморфного кремнезема и отсутствие кристаллических фаз.

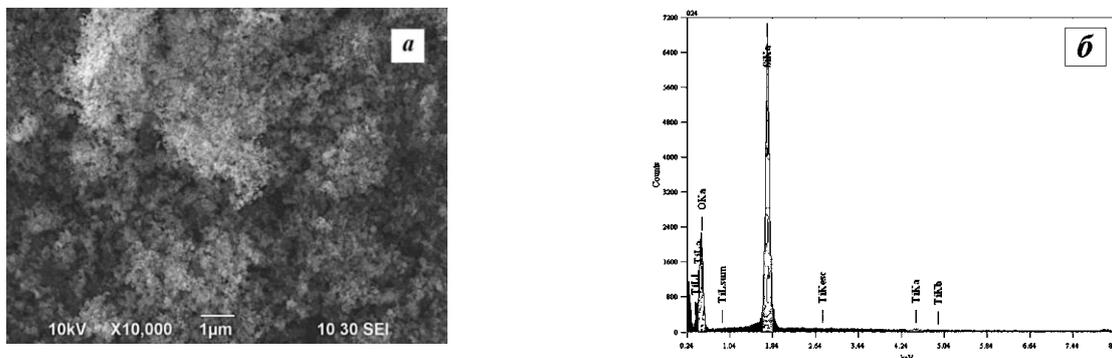


Рис. 1. Микрофотография кремнезема – *а*, ЭДРА-спектр участка поверхности – *б*.

Удельная поверхность составила 190 м²/г для SiO₂, полученного из КШ, и 65 м²/г – из хвостов ММС. Средний размер частиц составляет 150 нм, среднее значение объема пор – 0,02 см³/г. Такие значения отвечают свойствам гидрофобного SiO₂, выпускаемого в промышленности.

Выявлено, что условия синтеза определяют физико-химические свойства аморфного кремнезема и степень его извлечения. В результате предложен способ синтеза наноразмерного кремнезема из сырья, которое не имеет в настоящее время целесообразного применения и складировается на шламовых полях десятками тысяч тонн.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН, проект № 15-11-3-20.

Список литературы

1. Римкевич В.С., Пушкин А.А., Гиренко И.В. Фторидный метод получения наночастиц аморфного кремнезема из кремнеземсодержащего сырья // *Фундаментальные исследования*. 2015. № 4. С. 6065–6060.

ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КСИ

Михайлов В.И., Торлопов М.А., Кривошапкин П.В.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

system14@rambler.ru

В последнее время повышенное внимание привлекает возможность использования биополимерных частиц в качестве наполнителей, носителей, сорбентов, компонентов

плёнок, эмульсий и различных композиций. Нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ) представляет наибольший практический интерес благодаря доступности, возобновляемой ресурсной базе и биodeградируемости исходного сырья. Для систем на основе НКЦ обнаруживаются принципиально новые качества, которые отсутствуют у целлюлозных материалов с морфологией микрометрового масштаба и выше. Так, гидрозоли НКЦ проявляют свойство тиксотропии уже при низких концентрациях; способны к пленкообразованию и обладают особыми механическими свойствами. Потенциальные области применения НКЦ постоянно расширяются. Частицы наноцеллюлозы различной морфологии предлагается использовать в качестве наполнителей полимерных матриц, основы для создания сорбентов, гидрогелей, аэрогелей и средств доставки лекарств.

В большинстве случаев практического применения предполагается присутствие в гидрозолях НКЦ электролитов. Это может быть отдельная технологическая стадия приготовления композитов, дисперсий, биологическая жидкость при транспорте лекарств, многокомпонентные растворы в сорбционных и флотационных процессах. Изменение концентрации электролита оказывает сильное влияние на агрегативную устойчивость зольей НКЦ. Данная особенность диктует необходимость изучения факторов, влияющих на коллоидно-химические характеристики гидрозолей НКЦ и, прежде всего, их агрегативной устойчивости в водных растворах электролитов.

В предлагаемой работе с применением расчетно-экспериментальных подходов анализируется агрегативная устойчивость зольей нанокристаллической целлюлозы в водных растворах KCl.

По результатам исследования суспензии НКЦ методом динамического светорассеяния, средний гидродинамический диаметр частиц в золе составлял 181 ± 3 нм, ЭКП частиц $-45,6 \pm 0,9$ мВ, характерный для малоизменённых целлюлозных материалов. Отмечено, что ζ -потенциал в зависимости от концентрации электролита изменяется по логарифмическому закону (рис. 1а), а специфическая адсорбция отсутствует. Зависимости оптической плотности и гидродинамического диаметра от концентрации KCl носят схожий характер (рис. 1б, в).

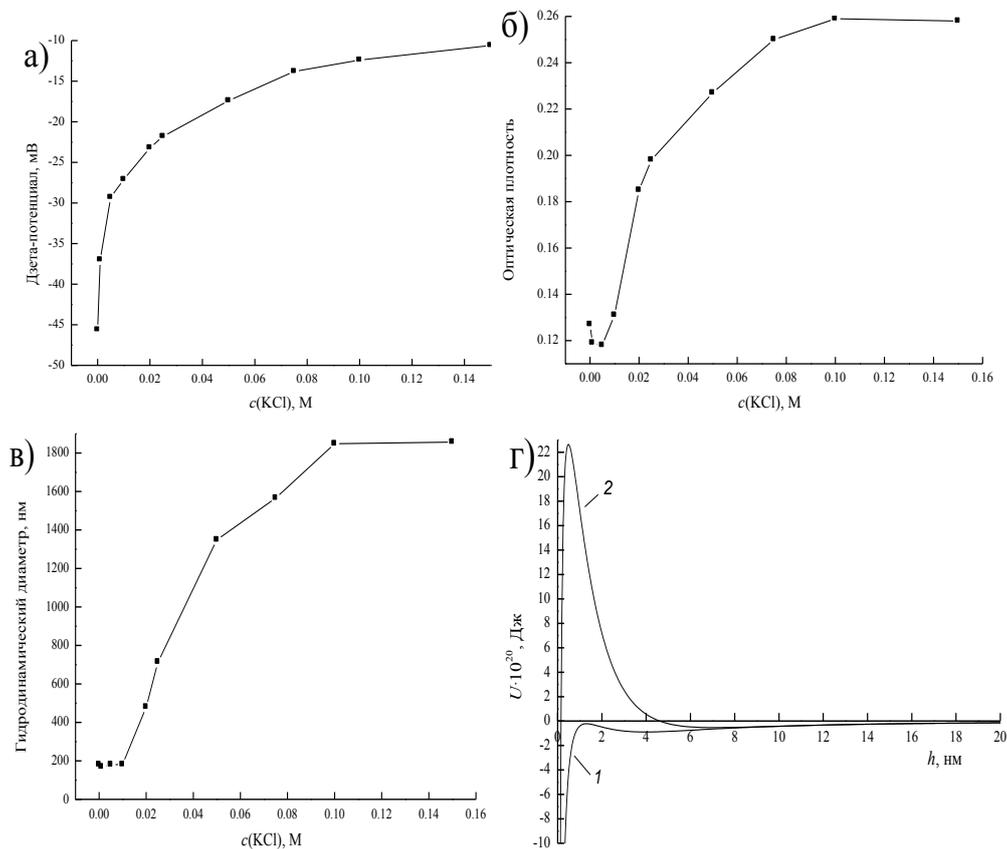


Рис. 1. Зависимости ζ -потенциала (а), оптической плотности (б) и среднего гидродинамического диаметра частиц (в) от концентрации КСl; (г) кривые парного взаимодействия частиц НКЦ в растворе 0.050 М КСl, рассчитанные без учета (1) и с учетом (2) структурной составляющей расклинивающего давления

Величину порога быстрой коагуляции оценивали по зависимости скорости коагуляции от времени. Скорость коагуляции охарактеризовывали величиной изменения оптической плотности во времени в начальный период наблюдения. Значение порога быстрой коагуляции, определенного по зависимости $\lg W - \lg c_i$ (где W – фактор стабильности, равный отношению величин, пропорциональных константе быстрой (k_f) и медленной (k_s) коагуляции), составило 0,080 моль/дм³ КСl.

Теоретическими расчетами показано, что для описания агрегативной устойчивости НКЦ требуется использование обобщенной теории ДЛФО, учитывающей не только электростатические и дисперсионные взаимодействия, но и структурные силы, возникающие при перекрывании граничных слоев воды. В работе проведена оценка параметров структурной составляющей. Отмечено, что протяженность граничных слоев воды убывает с увеличением концентрации КСl. На рис. 1г приведены кривые парного взаимодействия частиц для золя НКЦ в растворе 0,050 М КСl, рассчитанные по классической и обобщенной теории ДЛФО. Видно, что при расчете по классической теории ДЛФО наблюдается

отсутствие потенциального барьера, что не согласуется с экспериментальными данными по скорости коагуляции. При учете структурной составляющей имеет место потенциальный барьер, препятствующий коагуляции по барьерному механизму. Коагуляция же при данной концентрации электролита протекает по безбарьерному механизму в дальнейшем потенциальном минимуме.

В работе также проведено исследование зависимости ЭКП и размера частиц от pH. Исследование показало, что значение изоэлектрической точки НКЦ лежит в сильнокислой области, а зависимость ЭКП от pH в слабокислой области имеет линейный характер (рис. 2, а). Снижение ЭКП при снижении pH приводит к коагуляции и росту размеров агрегатов (рис. 2, б).

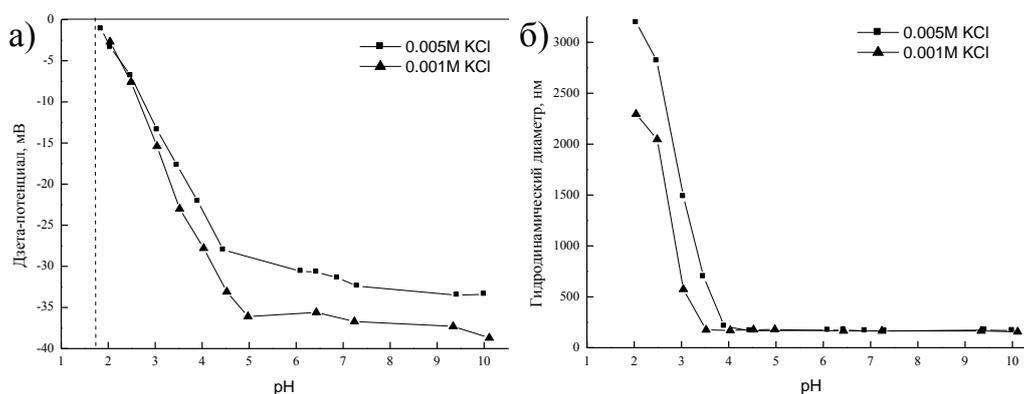


Рис. 2. Зависимость ζ -потенциала и размера частиц от pH при различных концентрациях KCl.

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования (ЦКП) «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОВОЛОКОН ОКСИДА КРЕМНИЯ ТЕМПЛАТНЫМ МЕТОДОМ

Неджепов И.Н.¹, Кривошапкин П.В.^{1,2}, Мишаков И.В.³, Кривошапкина Е.Ф.²

¹ Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, г. Сыктывкар

² Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

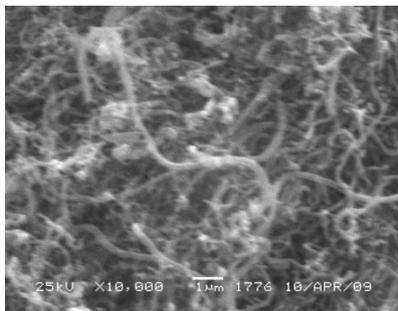
³ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

chemicalpasha@mail.ru

Перспективными областями применения керамических нановолокон являются те сферы промышленности, где керамические волокна используют в качестве носителей катализаторов или сырья для производства смешанных катализаторов и армирующих элементов керамических и полимерных материалов. Есть несколько методов производства

керамических нановолокон. Их ключевыми недостатками являются высокое потребление энергии и низкое соотношение длина/диаметр волокна. В современном материаловедении получение керамических волокон базируется на трех основных методах: прядение волокон из расплавов, формование волокон из высоковязких золь-гелей или гелей и метод пропитки. В литературе описан ряд материалов, которые используются в качестве основы для пропитки (темплата). В большинстве случаев это биополимеры (вискоза, хлопок, шерсть, рами, целлюлоза и др.) и синтетические волокна, в том числе волокна, полученные методом электроспиннинга. Данных по использованию наноразмерных углеродных волокон в качестве темплатов получения оксидных систем крайне мало. Волокна, полученные темплатным методом, отличаются высокой реакционной активностью при адсорбционном взаимодействии с газовыми и жидкими средами, сочетающейся с химической инертностью, что позволяет использовать их в самых различных сферах. В работе предложен довольно простой и универсальный способ получения керамических нановолокон на основе пропитки углеродных нановолокон различных морфологических типов (перистого, коаксиально-конического и стопчатого). Углеродные нановолокна получены методом химического газофазного осаждения, позволяющим варьировать морфологию и структуру материалов.

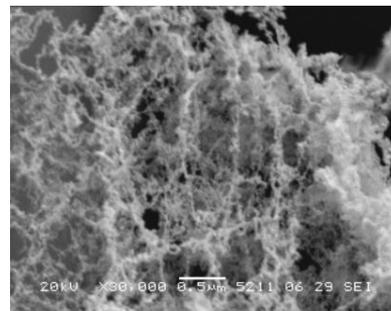
Высокодисперсный диоксид кремния имеет высокую развитую поверхность, термическую и механическую устойчивость и обладает биологической инертностью, поэтому находит широкое применение в биологии и медицине в качестве носителя лекарственных и биологически активных веществ, а также энтеросорбентов и адсорбентов с широким спектром действия. Использование неорганических наночастиц в медицинских целях подразумевает получение высокочистых, постоянных по составу и свойствам дисперсных систем, что оправдывает использование золь-гель подхода как метода, имеющего следующие преимущества: простота и доступность используемых реактивов и оборудования, малые энергетические затраты, возможность получения ультрадисперсных систем сложного состава, снижение температуры синтеза, контролируемая морфология и пористость материалов. Для синтеза наноразмерных частиц диоксида кремния использовали золь-гель метод, как способ позволяющий достигнуть высокой гомогенизации компонентов в системе, что дает возможность эффективно и равномерно распределить частицы оксида на поверхности УНВ. В итоге получены наноразмерные волокнистые материалы, изучено влияние соотношения компонентов, активации поверхности и тип УНВ на образующиеся керамические материалы.



Углеродные нановолокна

Зо́ль SiO_2

700 °C



Нановолокна диоксида кремния

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-38-80093 мол_эв_а.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОТОНИРОВАННОГО ЭМЕРАЛДИНА

Прокопович П.Ф., Канцеров К.А., Малиненко В.П.

Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск

proxy88@petrsu.ru

В настоящее время наблюдается все возрастающий интерес к замещению элементной базы кремниевой электроники компонентами, имеющими в основе электропроводящие органические макромолекулы. Этот интерес обусловлен такими потенциальными преимуществами полимерных материалов, как их высокая гибкость и масштабируемость, сочетающаяся с низкой себестоимостью и развитой технологией синтеза [1]. Среди электропроводящих полимеров особое место занимает полианилин (PANI) вследствие его низкой цитотоксичности, высокой стабильности свойств и возможности получать самоорганизующиеся структуры различной морфологии. В зависимости от состояния окисления, полианилин может существовать в различных формах, связанных обратимыми переходами [2]. Наиболее важной формой PANI, обладающей электропроводностью, является протонированное основание эмералдина [3]. В рамках проведенного исследования были изучены условия синтеза, приводящие к максимальному выходу полианилина, и исследованы электрические свойства полученного эмералдина.

Синтез полианилина производился химическим методом путем окислительной полимеризации анилина в присутствии пероксидисульфата аммония (APS), выступающего в качестве окислителя, и соляной кислоты, выполняющей функции допанта. В результате синтеза был получен нанодисперсный коагулированный порошок (рис. 1).

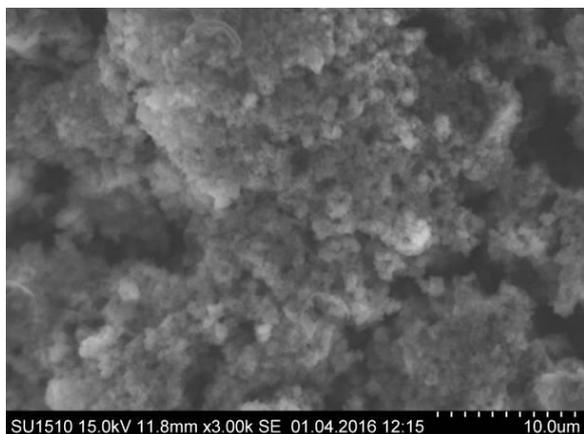


Рис. 1. SEM-изображение PANI

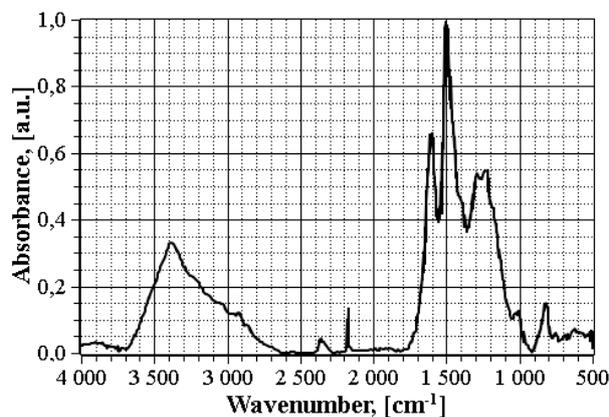


Рис. 2. FTIR-спектр синтезированных образцов

Для анализа состава продуктов реакции были использованы методы инфракрасной (FTIR) и энергодисперсионной рентгеновской (EDX) спектроскопии. Колебательные спектры полученных образцов обнаружили все характерные пики поглощения эмералдина (рис. 2), а EDX-спектры показали хорошее соответствие элементного состава порошков химическому составу полианилина. Зависимости выхода PANI от мольных соотношений анилина и окислителя и концентрации соляной кислоты в растворе отражены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость выхода полианилина от условий проведения синтеза

		Мольное соотношение ANI:APS					
		1.00:0.50	1.00:0.75	1.00:1.00	1.00:1.25	1.00:1.50	1.00:1.75
nHCL, wt%	0.0	0.9	9.8	11.5	14.3	15.2	17.2
	0.2	17.6	18.4	19.3	20.8	19.3	22.6
	0.4	20.9	24.5	31.1	33.3	39.6	27.7
	0.6	44.3	41.8	47.3	47.0	44.5	46.2
	0.8	47.7	51.4	50.1	52.2	53.1	44.0
	1.0	58.7	61.3	61.1	62.6	58.4	58.8

Температурная деградация полимерных цепочек синтезированных образцов была изучена посредством термогравиметрического (TGA) и дифференциального термического (DTA) анализов (рис. 3.) на термоанализаторе Hitachi STA-7300. Исследование TG-кривых производилось в атмосфере аргона при скорости роста температуры 10 К/мин. Термограммы образцов обнаружили две области сильной потери массы. Первая область потерь расположена в температурном диапазоне (30÷150)°C и обусловлена разложением примесей, испарением связанной в образцах воды и выходом непрореагировавших мономеров. Вторая область лежит в диапазоне (400÷800)°C и связана с разрушением полимерных цепочек.

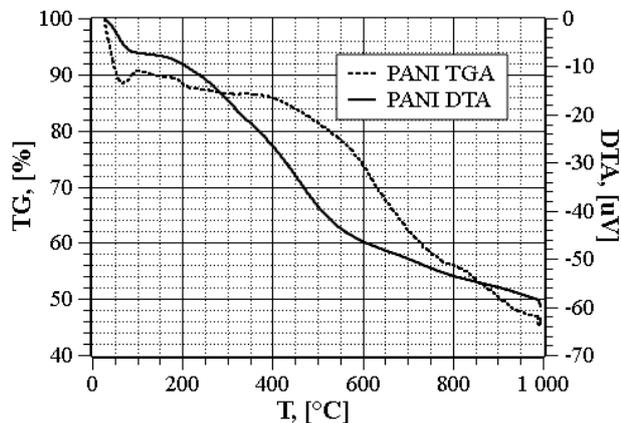


Рис. 3. TGA/DTA анализ образцов

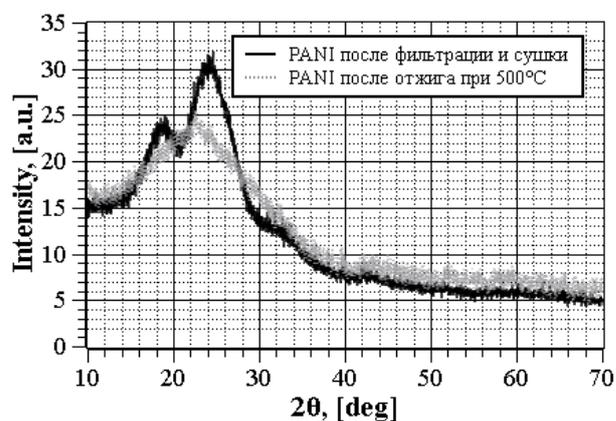


Рис. 4. XRD-спектры полианилина

Рентгеноструктурный анализ для синтезированных образцов был произведен на дифрактометре Siemens D-5000 в $\text{CuK}\alpha$ излучении. Сканирование рентгеновской дифракционной картины производилось в геометрии на отражение для диапазона углов 2θ от 10° до 100° с шагом $0,02^\circ$ и временем экспозиции в каждой точке, равным 9,1 с. Рентгенограммы обнаружили кристаллоаморфную природу исследуемых образцов. XRD-спектры PANI обнаружили два широких пика в области $2\theta = 20^\circ$ и 25° , соответствующие плоскостям когерентного рассеяния (111) и (100). После отжига в атмосфере аргона при 500°C малоугловой максимум деградировал, что может быть интерпретировано через разрушение полимерных цепочек (рис. 4).

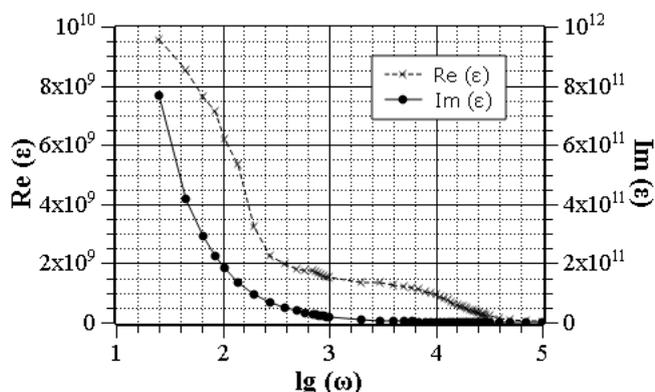


Рис. 5. Импедансная спектроскопия PANI

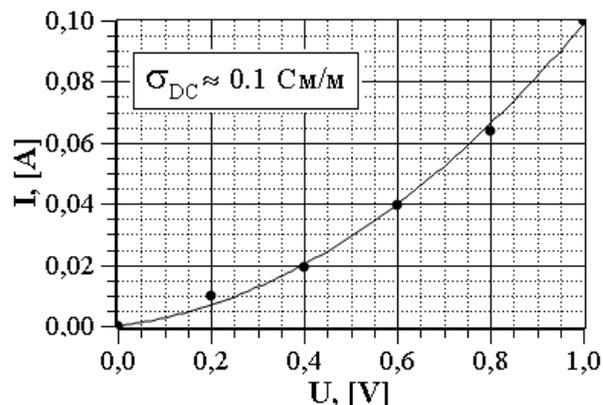


Рис. 6. ВАХ образца

Благодаря наличию π -сопряженных электронных связей и регулярной ориентации молекул в макрообразце, полианилин обладает ярко выраженной электронной проводимостью. Для исследования электрических свойств синтезированный порошок PANI

подвергался прессованию под давлением 26 МПа. Диэлектрические спектры образцов приведены на рис. 5. Электропроводность синтезированных образцов на постоянном сигнале σ_{DC} , оцененная путем экстраполяции рассчитанного частотного спектра вещественной части σ в область частот $\omega \rightarrow 0$, составила величину $\sim 0,1$ См/м, что хорошо согласуется со значениями дифференциальной электропроводности, полученными при анализе вольт-амперных характеристик (ВАХ) полианилина в области малых сигналов (рис. 6). ВАХ PANI имеет степенной вид, что свидетельствует в пользу формирования приэлектродной области пространственного заряда, о чем также свидетельствует частотная зависимость вещественной части диэлектрической проницаемости, которая находится в прямой зависимости от дипольного момента единицы объема вещества. Как видно, с увеличением частоты объемный заряд не успевает накопиться и дипольный момент уменьшается, что находит отражение в монотонном спаде $\text{Re}(\epsilon)$.

Полученные результаты, касающиеся синтеза и свойств протонированного эмералдина, в последующем, могут быть использованы при разработке многих устройств и компонент различных отраслей электроники, биомедицины и энергетики.

Список литературы

1. So F. Organic Electronics: Materials, Processing, Devices and Applications / F. So. – CRC Press. 2009. - 582.
2. Шишов М.А. Самоорганизующиеся слои полианилина и их применение в электронике // Молодой ученый. 2012. № 11 (46). С.4 – 13.
3. Stejskal J. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC Technical Report) / J. Stejskal, R.G. Gilbert // Pure Appl. Chem. 2002. V.74(5). P. 857 – 867.

ЭЛЕКТРОХРОМИЗМ ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОВОЛОКНАХ

Прокопович П.Ф., Федоров А.А., Малиненко В.П.

Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск

proxy88@petrsu.ru

Многие оксиды переходных металлов, обладают ярко выраженными электрохромными свойствами, проявляющимися при помещении в среду, содержащую протоны или одновалентные катионы металлов [1]. Необходимость присутствия

электролитической среды препятствует эффективному практическому использованию подобных систем. В то же время большинство полимеров, молекулы которых не содержат легко диссоциирующих на ионы групп или систем сопряженных электронных связей обладают прыжковым механизмом протонной проводимости по сетке водяных мостиков, образованных абсорбированной в порах и кристаллизационной водой и, таким образом, при определенных условиях могут выступать в качестве донора протонов [2].

В рамках проведенного исследования была изучена возможность электрохромизма твердотельных гетерогенных систем, представляющих собой нанонити поливинилпирролидона (PVP) с наполнителем из наночастиц триоксида вольфрама (WO_3). Актуальность проведенного исследования находит отражение в перманентном возрастании количества статей, посвященных тематике исследования, в зарубежных журналах.

Используемый в синтезе плазмохимический триоксид вольфрама представлял собой нанодисперсный порошок химической квалификации «ХЧ». Средний размер частиц WO_3 был оценен с помощью метода SEM и составил величину ~ 100 нм. Полнопрофильный анализ XRD-спектров показал, что используемый порошок является поликристаллическим и содержит две фазы, характеризующиеся пространственными группами $P2_1/n$ и Pc . Исходный поливинилпирролидон представлял собой гигроскопичный порошок и характеризовался степенью полимеризации (850000 ± 200000). Дифракционная картина PVP обнаруживала два размытых максимума, что указывало на его аморфную природу.

Синтезу нанонитей предшествовало компьютерное моделирование взаимодействия кластеров WO_3 и цепочек PVP полуэмпирическим методом PM3. Результаты расчетов взаимодействия показали высокую когезию этих материалов.

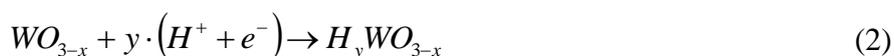
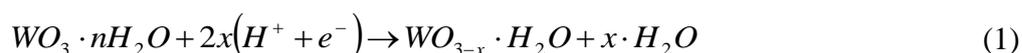
Формирование нановолокон производилось методом электроспиннинга лиозоля частиц триоксида вольфрама в спиртовом растворе PVP. Соотношение PVP: WO_3 в золе варьировалось от 4:1 до 1:2 по массе. Электроформирование волокон осуществлялось в установке горизонтального типа с вращающимся коллектором. Для равномерной подачи золя к дозирующему соплу был использован шприцевой насос Syringe NE-300. Диаметр дозирующего сопла, использованного при синтезе, составлял 0.2 мм. Реализация электроспиннинга была осуществлена при скорости подачи золя ~ 200 мкл/ч, рабочих расстояниях ($18 \div 25$) см, разностях потенциалов сопло-коллектор $\sim (15 \div 20)$ кВ.

В результате электроформирования был получен текстиль, состоящий из преимущественно ориентированных волокон. Диаметр синтезированных нитей составил величину (200 ± 50) нм, при этом наночастицы триоксида вольфрама оказались внедренными в объем волокна (рис. 1). Контроль морфологии волокон производился на электронном

микроскопе Hitachi SU-1510. Элементный анализ синтезированных нитей осуществлялся с помощью метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX).

Исследование процесса электроокрашивания производилось на текстилях из синтезированных волокон в вольтстатическом режиме. Действие электрического поля приводило к окрашиванию прикатодной области. Изменение полярности приложенного напряжения возвращало образцы к неокрашенному состоянию. Скорость окрашивания возрастала с ростом величины приложенного напряжения. Лучшие электрохромные свойства проявили волокна, полученные из лиозоля с равной массовой долей PVP и WO_3 .

Электроокрашивание триоксида вольфрама в полученных образцах можно рассматривать как следствие одновременного процесса переноса протонов по сетке водяных мостиков, сформированных связанной в волокнах PVP водой, и электронов от катода к поверхности окисла. Уравнение электрохимической реакции можно записать в виде (1). В результате протекания данной реакции материал окрашивается в голубой цвет. Предполагается, что в дальнейшем может происходить реакция (2), приводящая к синему окрашиванию образца [3]. Отметим, что цветность электроокрашенного материала определяется протонной насыщенностью вольфрамводородных бронз.



Кинетики тока, протекающего через систему при электрохромировании, демонстрировали ряд характерных участков (рис. 2). На начальном этапе наблюдались пики, связанные, вероятно, с последовательным образованием устойчивых вольфрамводородных соединений различного состава (I). Формирование и разрастание соединяющего электроды канала проводимости сопровождалось квазилинейным ростом протекающего тока (II). Устойчивый кластер проводимости характеризовался постоянным значением сопротивления (III). Длительное протекание тока в ряде случаев приводило к тепловому разрушению участков каналов проводимости и резкому спаду протекающего тока (IV).

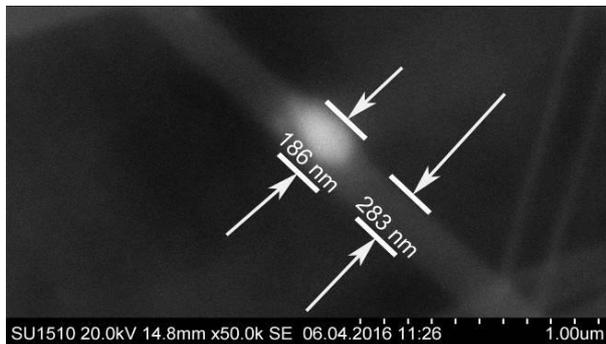


Рис. 1. SEM-изображение фрагмента нановолокна

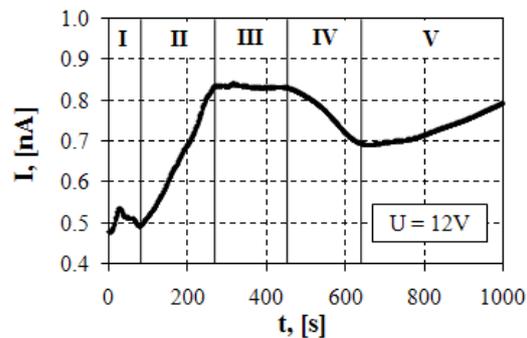


Рис. 2. Кинетика электроокрашивания нанонитей

Согласно нашим представлениям, приканальная область материала характеризуется дефицитом гидроксония. Вследствие дефицита и миграционной поляризации протонов, на последующее восстановление канала в ряде случаев требовалось значительное время.

Удельное сопротивление окрашенных областей исследовалось с помощью четырехзондового метода при малых сигналах. При этом было установлено, что значение сопротивления окрашенных областей значительно (на несколько порядков) меньше чем у неокрашенных и коррелирует со значениями коэффициентов диффузного отражения в желто-зеленой области спектра (степенью окраски). Следует отметить, что наряду с электрохромным эффектом волокна PVP:WO₃ проявляли термо- и фотохромизм. Таким образом, полученные волокна могут найти свое применение во многих областях современной органической электроники и протоники. Среди наиболее перспективных сфер возможных практических приложений следует отметить создание сверхтонких электрохромных и термохромных экранов, в которых синтезированные волокна смогут выступать в качестве активного материала.

Исследования проведены в рамках реализации программы стратегического развития на 2012–2016 годы «Университетский комплекс ПетрГУ в научно-образовательном пространстве Европейского Севера: стратегия инновационного развития».

Список литературы

1. Wang J. Application of Nanostructures in Electrochromic Materials and Devices: Recent Progress / J. Wang, X. Wei Sun, Z. Jiao // Materials. 2010. V. 3. P. 5029 – 5053.
2. Blythe A.R. Electrical properties of polymers / A.R. Blythe, D. Bloor. Cambridge University Press, 2005. 488.

3. Shiyanovskaya I. Electrochromism in electrodeposited nanocrystalline WO₃ films Electrochemical and optical properties. / I. Shiyanovskaya, M. Hapel, E. Tewksbury // J. of New Materials for Electrochemical Systems. 2000. V.3. P. 241 – 247.

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ В СУСПЕНЗИЯХ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ И ТИТАНА

Расова Т.Д.¹, Кривошапкин П.В.^{1,2}, Кривошапкина Е.Ф.², Рябков Ю.И.²

¹*Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, г. Сыктывкар*

²*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар*

chemicalpasha@mail.ru

Важной проблемой современной науки и технологии являются ресурсосбережение и повышение эффективности обогатительной переработки природного сырья. Изучение физико-химических свойств (в частности, электрокинетического потенциала) позволит подобрать условия для эффективного флотационного обогащения минерального сырья на основе оксидов титана и кремния. Цель работы – изучить электрокинетические свойства дисперсной фазы в совместных дисперсиях оксидов кремния и титана для оптимизации процессов флотации при переработке титаноксидного сырья.

В работе использовали лейкоксеновый концентрат, где основными компонентами являются диоксид кремния и диоксид титана. В качестве модельных систем сравнения использовали совместные и индивидуальные суспензии синтетических оксидов титана и кремния. Системы были изучены методами рентгенофазового, рентгенофлуорисцентного и седиментационного анализов. Методом микроэлектрофореза были изучены электрокинетические характеристики дисперсной фазы в суспензиях при различных соотношениях компонентов и рН среды. В результате установлен интервал рН, в котором заряды частиц кремния и титана имеют разные знаки – частицы оксида кремния – отрицательный, диоксида титана – положительный.

Данная закономерность позволяет подобрать оптимальные условия (вид флотореагента, значение рН) для обогащения и разделения природного минерального сырья методом пенной флотации.

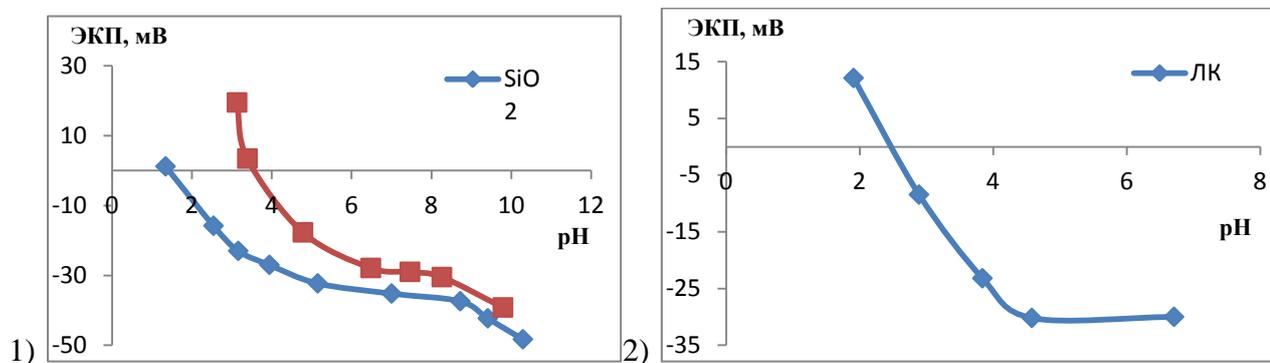


Рис. 1. Зависимость электрокинетического потенциала оксидов кремния и титана (1) и лейкоксена (2) от pH среды

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы УрО РАН № 15-11-3-37. Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования (ЦКП) «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ХИМОТРИПСИНОМ

Титова А.В.^{1,2}, Митусова К.А.²

¹Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, г. Санкт-Петербург

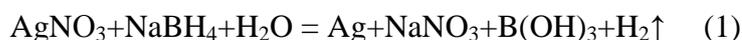
anutta999@mail.ru

Протеолитические ферменты и препараты на их основе используют в медицине и биотехнологии для растворения тромбов, лечения наследственных заболеваний, удаления нежизнеспособных, денатурированных структур, клеточных и тканевых фрагментов, освобождения организма от токсических веществ. Остро стоит проблема создания новых комплексных лекарственных форм, включающих модифицированные компоненты, которые обладают рядом преимуществ по сравнению с нативными предшественниками. Перспективной представляется идея модификации ферментов наночастицами биогенных элементов: резкое увеличение удельной поверхности наночастиц (по сравнению с известными модификаторами) должно приводить к реализации многоточечного прочного взаимодействия фермента с наночастицей и, соответственно, к стабилизации его конформации.

Цель настоящей работы – исследование стабильности наноконкомпозитов химотрипсина с наночастицами серебра в широком диапазоне pH.

Гидролитический фермент химотрипсин (ХТ) был выбран в качестве матрицы, так как он широко применяется в медицине и пищевой промышленности. В качестве носителя были выбраны наночастицы серебра, представляющие значительный интерес в связи с их антибактериальными свойствами.

Было показано, что восстановление азотнокислого серебра боргидридом натрия (1) в водной среде, атмосферном давлении и температуре 4⁰С в отсутствие ХТ приводило к образованию коллоидного серебра [1]. Золь не устойчив в растворе и выпадал в осадок через 24 часа. Введение ХТ в реакцию образования золя серебра приводило к образованию стабильных растворов. Время стабильного состояния в растворе такого нанокompозита достигало шести месяцев. В присутствии ХТ растворы имели опалесцирующую окраску от светло- до темно - коричневого. Концентрация серебра С_{Ag} варьировалась от 10⁻³ до 5×10⁻² масс.%, а концентрация ХТ оставалась постоянной – С_{ХТ}=10⁻¹ масс.%.



Спектрофотометрическое исследование полученных нанокompозитов показало, что наблюдалось увеличение абсолютного значения оптической плотности нанокompозита в сравнении с исходными компонентами: ХТ и золем Ag. Исходные компоненты нанокompозита имели следующие характеристики: пик поглощения золя серебра приходился на $\lambda_{\text{макс.}} = 380\text{--}390$ нм, а пик поглощения химотрипсина – на $\lambda_{\text{макс.}} = 280$ нм. Основной пик поглощения нанокompозита смещался относительно максимума коллоидного серебра и приходился на интервал $\lambda_{\text{макс.}} = 420\text{--}430$ нм. Сдвиг максимума в длинноволновую область, т.е. батохромный сдвиг, по литературным данным свидетельствует об увеличении размеров частиц в растворе под влиянием среды или заместителей [2]. Таким образом, образующийся в результате иммобилизации нанокompозит обладал спектральными характеристиками, отличными от исходных компонентов, что свидетельствовало о взаимодействии между наночастицами серебра и молекулами химотрипсина.

Для определения влияния рН среды на стабильность нанокompозитов был приготовлен универсальный буфер УБ₃ [3]. На основе УБ₃ добавлением концентрированного гидроксида натрия были приготовлены одинаковые объемы буфера с различными значениями рН (от 3 до 12). В полученные растворы вводился равный объем нанокompозита Ag/ХТ. Растворы выдерживались 14 суток. Экспериментально наблюдались три случая:

1. состояние нанокompозита оставалось неизменным, он представлял собой молекулярный раствор;
2. наблюдалось частичное разделение фаз (раствор над осадком сохранял окрашивание);

3. полное разделение фаз (раствор над осадком становился бесцветным).

На рис.2 показано влияние концентрации наночастиц серебра на агрегативную стабильность нанокомпозитов при различных значениях рН раствора в состоянии равновесия (черным цветом показана область полного фазового разделения системы, серым цветом – области нестабильного состояния нанокомпозитов, а белым – области, когда нанокомпозиты представляли собой окрашенный стабильный раствор). Таким образом, проведенное исследование показало, что полное разделение фаз наблюдалось только для раствора с концентрацией серебра $C_{Ag}=5 \cdot 10^{-2}$ масс.% при рН = 4. В диапазоне рН от 7 до 11 все исследованные системы сохраняли стабильность. Нанокомпозит с наименьшей из выбранных концентраций серебра ($C_{Ag}=10^{-3}$ масс. %) сохранял агрегативную стабильность в наибольшем диапазоне рН (от 5 до 12), что свидетельствовало о повышении стабильности нанокомпозита с понижением концентрации Ag. Это обстоятельство позволит в дальнейшем определить благоприятные для практики интервалы рН использования нанокомпозита.

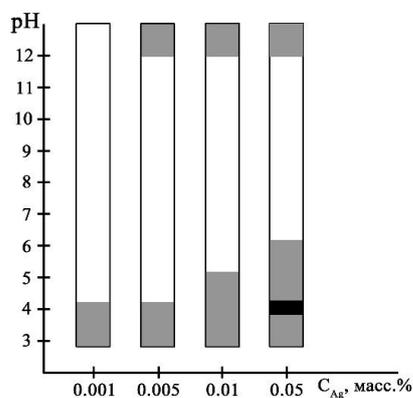


Рис.1. Влияние концентрации наночастиц серебра на агрегативную стабильность нанокомплексов при различных рН, $C_{ХТ} = 0,1$ масс.%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант мол_a № 16-33-00891).

Список литературы

1. Подлегаева Л.Н. Свойства наночастиц серебра, полученных восстановлением из растворов и термическим напылением в вакууме / Л.Н. Подлегаева, Д.М. Руссаков, С.А. Созинов, Т.В. Морозова, И.Л. Швайко, Н.С. Звиденцова, Л.В. Колесников // Ползуновский вестник. 2009. № 3. С.376 – 380.
2. Brown K.R. Seeding of Colloidal Au Nanoparticle Solutions. 2. Improved Control of Particle Size and Shape / K.R. Brown, D.G. Walter, M.J. Natan // Chem. Mater. 2000. –V. 12(2). P. 306 – 313.

3. ГОСТ 20264.2-88. Препараты ферментные. Методы определения протеолитической активности.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГРАФИТИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Турбанов А.А., Логинов Д.В.

Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск

turbanoff2010@yandex.ru

Графитизированные углеродные нанотрубки находят широкое применение в связи с тем, что обладают электрическими свойствами, схожими с электрическими свойствами для графита. Рентгенографические исследования структурного состояния таких материалов позволили бы установить взаимосвязь их структуры и свойств.

В данной работе исследовались графитизированные многослойные углеродные нанотрубки диаметром 10 – 20 нм и длиной 10 – 30 мкм с заявленной производителем чистотой 99,9 %. Такие порошки получают путем катализируемого химического осаждения из паровой фазы при 2800 °С. Проводимость образцов близка к проводимости графитового порошка.

Рентгенографирование проводилось на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 в МоК α -излучении в геометрии на просвет, в интервале углов от 2 до 145°. Из экспериментальных данных были рассчитаны кривые распределения интенсивности рассеяния $I(s)$, s-взвешенной интерференционной функции $H(s)$ и парных функций $D(r)$.

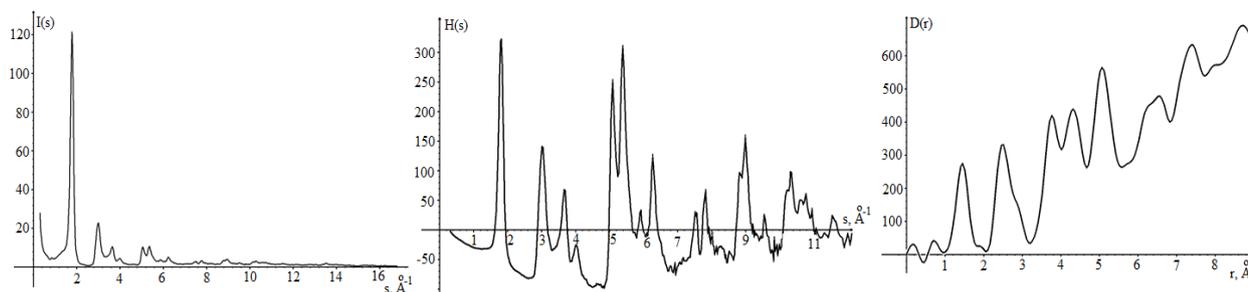


Рис. 1. Кривые распределения $I(s)$ (а), $H(s)$ (б), $D(r)$ (в).

На графике $I(s)$ хорошо виден четко выраженный максимум в области 1.78\AA^{-1} , который характерен для отражения (002) на рентгенограмме графита.

Из кривых $D(r)$ были рассчитаны радиусы координационных сфер r_i , их размытия σ_i и координационные числа N_i . Для расчета в первом приближении были приняты значения радиусов координационных сфер r_i , рассчитанные для гексагонального графита (табл. 1).

Степень несоответствия экспериментальной и подбираемой кривых, определяемая по найденным методом наименьших квадратов значениям координационных чисел N_i и подобранным значениям радиусов r_i и размытий σ_i координационных сфер, составила 3%.

Таблица 1. Значения радиусов r_i и размытий σ_i координационных сфер и координационные числа N_i . Ошибки в определении радиусов $\Delta r_i=0.01\text{Å}$ и размытий $\Delta \sigma_i=0.02\text{Å}$.

№ сф.	Графит Н		Графитизированные УНТ			Многослойная УНТ [1]		
	$r_i, \text{Å}$	$N_i, \text{ат.}$	$r_i, \text{Å}$	$\sigma_i, \text{Å}$	$N_i, \text{ат.}$	$r_i, \text{Å}$	$\sigma_i, \text{Å}$	$N_i, \text{ат.}$
1	1.42	3.0	1.43	0.085	2.7	1.42	0.08	2.5±0.1
2	2.46	6.0	2.47	0.100	5.7	2.46	0.03	5.5±0.1
3	2.84	3.0	2.85	0.070	2.6	2.81	0.09	3.3±0.1
4	3.35	1.0	3.30	0.000	0.7	3.26	0.11	0.6±0.2
5	3.68	15.0	3.73	0.145	11.2	3.74	0.22	13.4±0.2
6	4.27	21.0	4.30	0.275	20.0	4.28	0.21	15.5±0.4
7	5.01	30.0	5.01	0.205				
8	5.41	6.0	5.38	0.210				
9	5.67	3.0	5.64	0.150				
10	6.08	30.0	6.03	0.285				

Радиусы первых трех координационных сфер, которые являются кратчайшими межатомными расстояниями в углеродном кольце, соответствуют значениям для гексагонального графита, а координационные числа занижены примерно на 10 %. У многослойных углеродных нанотрубок, координационное число на первой и второй сферах занижено по сравнению с графитизированными углеродными нанотрубками. Межслоевое расстояние у графитизированной многослойной углеродной нанотрубки занижено на 0.05Å .

Координационное число на пятой сфере многослойных углеродных нанотрубок на ~25 % ниже соответствующих значений для исследуемого образца и гексагонального графита.

Таким образом, можно предположить наличие в образце графитоподобных структур, а также незначительной деформации стенок нанотрубок (изменения кривизны).

Исследования проведены в рамках реализации программы стратегического развития на 2012 – 2016 годы «Университетский комплекс ПетрГУ в научно-образовательном пространстве Европейского Севера: стратегия инновационного развития».

Список литературы

1. Матвеева А.Н., Рентгенографическое исследование многослойных углеродных нанотрубок // ВНКСФ-20. Ижевск, 2014. 134 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ДИОКСИДА ТИТАНА ИЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Чулюков С.П., Порозова С.Е.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь
alien.08@bk.ru*

В мировой практике диоксид титана производится из титансодержащих концентратов двумя основными способами – хлоридным и сульфатным. По хлоридному способу (52% мировых мощностей по производству диоксида титана) соль титана гидролизуют в воде, а затем нерастворимый осадок гидроксида титана подвергают термическому воздействию для получения оксида титана. В сульфатном процессе (48% мировых мощностей) ильменитовый концентрат разлагается серной кислотой, затем полученный раствор сульфата титана (IV) очищают и обрабатывают раствором гидроксида натрия, в результате чего получается осадок гидроксида титана (IV).

В работах [1, 2] промежуточными продуктами процесса получения оксида титана выступали комплексные соединения.

В работе [1] оксид титана был получен из комплексного соединения с агаром. Порошок диоксида титана получали из водно-этанольного раствора хлорида титана (III) обратным осаждением аммиаком. Для поддержания постоянного значения pH использовали аммиачно-ацетатный буферный раствор. Перед осаждением в готовый водно-этанольный раствор хлорида титана (III) при нагревании и интенсивном перемешивании вводили 1%-ный раствор водорастворимого полимера, в качестве которого использовали агар-агар.

В другой работе [2] получение рутила производилось путем использования комплекса в качестве прекурсора. Однофазный порошок рутила был получен после гидротермальной обработки титанового комплекса, приготовленного с использованием гликолевой кислоты (титано-гликолятовый комплекс) при 473 К (200 °С) на 24 ч.

В работе [3] рутил получали термолизом тетрахлорида титана в 0.5 М растворе соляной кислоты при температуре ~80 – 90 °С и при соотношениях $[H_2O]/[Ti^{4+}] = 39$, $[Cl^-]/[Ti^{4+}] = 4.25$ с дальнейшим отстаем полученной смеси до расслоения на «маточный

раствор» и тяжелую фракцию, после чего следовало отделение осадка и его очищение путем диализа против дистиллированной воды и сушка на воздухе.

Целью данной работы стало исследование нанопорошков оксида титана, полученных при использовании комплексных соединений титана в качестве промежуточных прекурсоров.

Материалы и методы исследования

На первом этапе исследования было решено использовать тетрахлорид титана (концентрация – 48,5 %) и смешать его с агаром (концентрация – 1 %) для образования комплексного соединения. Соотношение C_2H_5OH : агар – 1 : 1. Таким образом, смесь была получена добавлением 2,3 мл агара к 5,4 мл тетрахлорида титана. Далее была собрана установка для термолиза на основе обратного холодильника. Температура нагрева – 90 °С, время – 1 ч.

Осаждение проводили медленным добавлением водно-этанольного раствора хлорида титана к рассчитанному количеству аммиачно-ацетатного буферного раствора, после чего осадок отфильтровывали, промывали и высушивали. Далее последовал отжиг порошка при температуре 530 °С.

На втором этапе исследования были использованы как тетрахлорид титана, так и использовавшиеся во второй упомянутой работе лимонная кислота и перекись водорода.

Было приготовлено две смеси, которые далее были также подвергнуты термолизу при 80 – 90 °С, затем осаждению аммиаком (из расчета соотношения 25 %-ного раствора аммиака к тетрахлориду титана 2.3 : 1 по объему), после чего проводился отжиг при 530 °С.

Первая смесь – тетрахлорид титана и 10 %-ная лимонная кислота (1 : 1). Вторая смесь – то же самое плюс три капли перекиси водорода (объем тетрахлорида титана в каждом случае – 2 мл).

Результаты исследования и обсуждение

Первая смесь после недельной выдержки поменяла цвет: с прозрачного до черного, что свидетельствует о протекании реакции образования комплексных соединений. Частичное осаждение произошло еще до термолиза. Вероятнее всего, осадок являлся тем самым комплексом.

На разных этапах при помощи дисперсионного спектрометра комбинационного рассеяния света «SENTERRA» (Bruker) проводилось снятие спектров комбинационного рассеяния данного образца: после смешивания, после недельной выдержки, после термолиза и отжига (800 °С). Кроме того, на разных этапах были также сняты КР-спектры образцов из

комплексов с лимонной кислотой и с лимонной кислотой и перекисью водорода. Полученные пики характерны для анатаза.

Смеси, приготовленные на втором этапе исследования, не меняли цвет, за исключением смеси с перекисью водорода, которая сразу после смешивания окрасилась в красный цвет, однако термолиз свел окраску на нет, и раствор вновь стал прозрачным.

Наиболее весомыми свидетельствами того, что из трех смесей получились разные по структуре порошки, являются полученные при помощи ИК-Фурье спектрометра IRPrestige-21 спектры (рис. 1.).

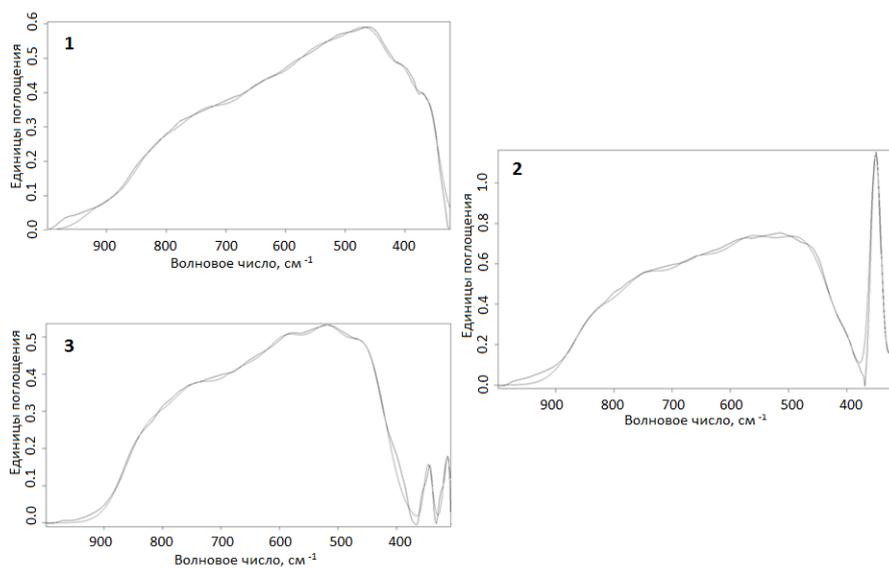


Рис. 1. ИК-спектры порошков, полученных в ходе исследования: 1 – TiCl_4 -агар (800 °С); 2 – TiCl_4 -лим. кисл. (800 °С); 3 – TiCl_4 -лим. кисл.- H_2O_2 (800 °С)

Как видно из полученных спектров, наиболее серьезная разница в пиках наблюдается в интервале от 300 до 400 cm^{-1} .

Список литературы

1. Synthesis of Titanium Dioxide Nanocrystals with Controlled Crystal- and Micro-structures from Titanium Complexes/ М. Kobayashi et al. // *Nanomaterials and Nanotechnology*. 2013. V. 3.
2. Гуров А.А., Карманов В.И., Порозова С.Е., Шоков В.О. Синтез и свойства нанопорошка диоксида титана для получения функциональных материалов // *Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение*. 2014. № 1. С. 23 – 29.
3. Исследование влияния температуры синтеза на свойства наноразмерного рутила с высокой удельной поверхностью / З.Р. Исмагилов, Е.В. Бессуднова и др. // *Российские нанотехнологии*. 2013. Т. 8. № 11-12. С.48 – 52.

**СТРУКТУРА, СВОЙСТВА
И ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ
ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

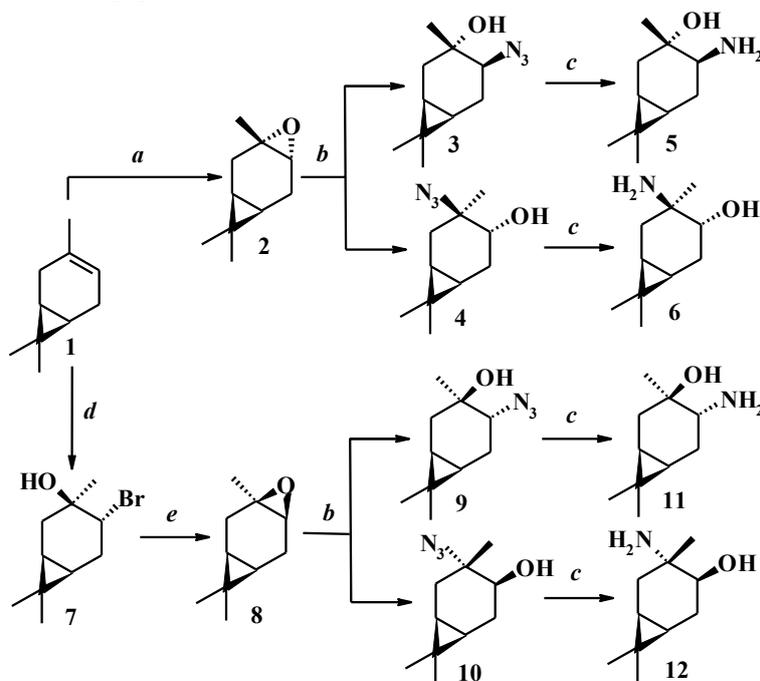
**СИНТЕЗ АМИНОСПИРТОВ НА ОСНОВЕ *ТРАНС*- И *ЦИС*-3,4-
ЭПОКСИКАРАНА И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ ОРГАНОКАТАЛИЗАТОРОВ
В КРОСС-АЛЬДОЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ИЗАТИНА С АЦЕТОНОМ**

Банина О.А., Судариков Д.В.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

olga.ferolg.banina@mail.ru

Аминоспирты являются важными физиологически активными соединениями (блокаторами и ингибиторами вирусов, антибиотиками), а также выполняют роль лигандов в асимметрическом синтезе. Гидроксиамины на основе α -, β -пинена и 3-карена широко применяются как хиральные индукторы в энантиоселективном синтезе вторичных спиртов, хиральных сульфоксидов. Кроме того, аминопроизводные монотерпенов используются в качестве органокаatalизаторов в реакциях восстановления кетонов, присоединения диэтилцинка к альдегидам [1].



a. m-CPBA, CHCl₃, 0°C; *b.* NaN₃, NH₄Cl, MeOH, 65°C; *c.* LiAlH₄, Et₂O, -5°C; *d.* NBS, CaCO₃, диоксан, комн. темп. *e.* *t*-BuOK, *t*-BuOH, комн. темп.

В настоящей работе аминоспирты были получены на основе кислородсодержащих производных 3-карена. *Транс*-3,4-эпоксикаран **2** был синтезирован по методике [2]. При раскрытии эпоксиды **2** азидом натрия в кипящем метаноле (схема 1) была получена смесь азидоспиртов **3** ($[\alpha]_D^{20} +146.6^\circ$ (*c* 1.22, CHCl₃)) и **4** ($[\alpha]_D^{20} -50.2^\circ$ (*c* 0.82, CHCl₃)). Методом колоночной хроматографии (элюент – петролейный эфир, петролейный эфир:

этилацетат=15:1) азидоспирты **3** и **4** были разделены на индивидуальные вещества с выходами 27 %. Спектральные данные азидоспиртов совпадают с описанными в [3]. Восстановление **3** и **4** эквимолярным количеством алюмогидрида лития в сухом диэтиловом эфире привело к образованию аминоспиртов **5** и **6** с выходами 59 % и 82 % соответственно.

Цис-3,4-эпоксикаран **8** был синтезирован по методике [4] через бромпроизводное (соединение **7**) 3-карена. По реакции его раскрытия азидом натрия в кипящем метаноле [5] (схема 1) была получена смесь азидоспиртов **9** ($[\alpha]_D^{20} - 26.2^\circ$ (*c* 0.20, CHCl₃)) и **10** ($[\alpha]_D^{20} + 93.4^\circ$ (*c* 0.31, CHCl₃)), которую разделили методом колоночной хроматографии (элюент – петролейный эфир, петролейный эфир: этилацетат=20:1) с выходами 19 % и 46 % соответственно. Спектральные данные азидоспиртов совпадают с описанными в [5]. Восстановление **9** и **10** 1 моль LiAlH₄ в сухом диэтиловом эфире привело к образованию аминоспиртов **11** (выход 75 %) и **12** (выход 72 %).

Структуры гидроксиаминов **11** и **12** подтверждены методами ЯМР, ИК-спектроскопий и РСА.

Для исследования органокаталитической активности синтезированных аминоспиртов карановой структуры была выбрана модельная реакция кросс-альдольного сочетания изатина с ацетоном в среде дихлорметана [6].

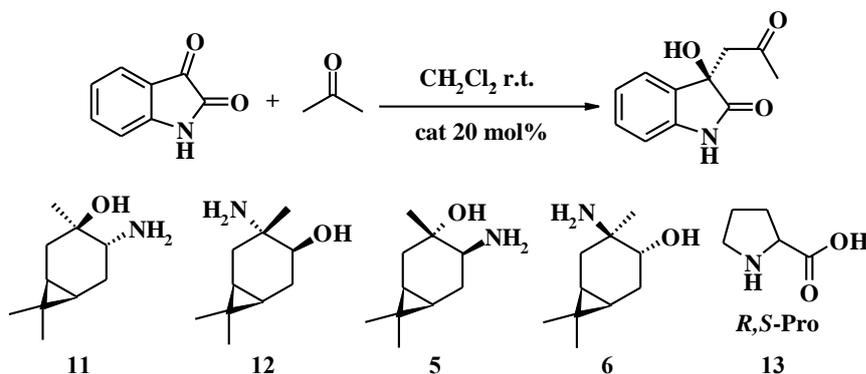


Таблица 1. Альдольная реакция изатина с ацетоном, катализируемая аминоспиртами карановой структуры

№ опыта	Катализатор	Растворитель	Время реакции, ч	Выход/е.е, %
1	13	–	67	26/рацемат
2	11	CH ₂ Cl ₂	21	77/38,5 (<i>S</i>)
3	11	CH ₂ Cl ₂	96	95/49,5 (<i>S</i>)
4	12	CH ₂ Cl ₂	120	74/рацемат
5	5	CH ₂ Cl ₂	24	95/80,3 (<i>R</i>)
6	6	CH ₂ Cl ₂	100	60/4,5 (<i>R</i>)

Было показано, что наиболее эффективными органокатализаторами в реакции сочетания изатина с ацетоном являются аминоспирты **11** и **5**. Структура данных соединений такова, что амино-группа расположена при третичном атоме углерода терпенового фрагмента и является стерически доступной для взаимодействия с субстратом – изатином. У спиртов **12** и **6** амино-группа находится при четвертичном атоме углерода циклогексанового кольца, что затрудняет подход к молекуле изатина. Вследствие этого – низкая скорость реакции сочетания и низкая энантиоселективность. В случае использования катализатора **12** образуется рацемат. При применении соединения **11** преимущественно образуется *S*-изомер, при этом энантиоселективность реакции составляет 49,5 %. Использование органокатализатора **5** приводит к образованию мажорного продукта – *R*-изомера 3-гидроксииндолона. Энантиоселективность в этом случае достигает 80,3 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 15-03-09352 А).

Список литературы

1. Szakonyi Z., Csillag K., Fülöp F. Stereoselective synthesis of carane-based aminodiols as chiral ligands for the catalytic addition of diethylzinc to aldehydes // *Tetrahedron: Asymmetry*. 2011. V. 22. P. 1021 – 1027.
2. Paquette L.A., Ross R.J., Shi Y.-J. Regioselective Routes to Nucleophilic Optically Active 2- and 3-Carene Systems // *The Journal of Organic Chemistry*. 1990. V. 55. P. 1589 – 1598.
3. Fringuelli F., Piermatti O., Pizzo F., Vaccaro L. Ring opening of epoxides with sodium azide in water. A regioselective pH-controlled reaction // *The Journal of Organic Chemistry*. 1999. V. 64. P. 6094 – 6096.
4. Cocker W., Grayson D. Convenient preparation of (-)- β -3,4-epoxycarane // *Tetrahedron Letters*. 1969. N. 51. P. 4451 – 4452.
5. Cimarelli C., Fratoni D., Palmieri G. Synthesis of new enantiopure trans-3,4-diaminocaranes from (+)-3-carene // *Tetrahedron: Asymmetry*. 2011. V. 22. P. 603 – 608.
6. Malkov A.V., Kabeshov M.A., Bella M., Kysilka O., Malyshev D.A., Pluháčková K., Kočovský P. Vicinal aminoalcohols as organocatalysts in asymmetric cross-aldol reaction of ketones: application in the synthesis of convolutamydine A // *Organic Letters*. 2007. V. 9. P. 5473 – 5476.

ОБЛАСТИ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В СПЕКТРАХ ИК-ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ LiNbO_3 : [0.19÷5.91 мол.%] Mg

Бобрева Л.А.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева

Кольского НЦ РАН, г. Апатиты

e-mail: bobreva@chemy.kolasc.net.ru

Оптические элементы, изготовленные из кристаллов ниобата лития (LiNbO_3), широко используются в современной электронной технике, нелинейной и интегральной оптике, а также в качестве материалов для фильтров на поверхностных акустических волнах и в ряде других приложений. Несмотря на огромный практический и научный интерес к этому кристаллу, существуют некоторые его структурные особенности, которые пока не до конца исследованы и не понятно их воздействие на физические характеристики материалов. К одной из этих особенностей относится наличие гидроксильных ионов (OH^-) в структуре кристалла. Монокристаллы LiNbO_3 , выращенные в воздушной атмосфере, всегда содержат OH^- ионы, включенные в структуру в процессе роста [1, 2]. OH^- ионы занимают места кислорода в узлах кристаллической решетки. Присутствие OH^- групп, так же как и легирование «нефоторефрактивными» катионами, понижает эффект фоторефракции в кристалле LiNbO_3 . При этом наиболее существенно эффект фоторефракции понижается при превышении концентрации легирующей нефоторефрактивной добавки выше порогового значения [3]. Валентные и деформационные колебания OH^- группы в кристалле ниобата лития хорошо проявляются в спектре комбинационного рассеяния света (КРС) и в инфракрасном (ИК) спектре поглощения. Представляет интерес информация о том, как концентрация легирующей «нефоторефрактивной» добавки влияет на основные параметры колебательного спектра OH^- групп.

В данной работе исследованы спектры ИК-поглощения серии монокристаллов LiNbO_3 , легированных «нефоторефрактивными катионами магния» в широком диапазоне концентраций легирующей добавки (0,19÷5,91 мол. % MgO), захватывающем два концентрационных порога: при $\approx 3,0$ и при 5,5 мол. % MgO . Монокристаллы, легированные магнием, перспективны в качестве нелинейно-оптических материалов с низким эффектом фоторефракции.

Кристаллы LiNbO_3 :Mg (0,19-5,91 мол. %) были выращены методом Чохральского по единой технологии, подробно описанной в работе [4], из расплава конгруэнтного состава (48,6 мол.% Li_2O). Образцы для исследования спектров ИК-поглощения вырезались из

монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ в форме прямоугольных параллелепипедов (размеры $\sim 8 \cdot 7 \cdot 6 \text{ мм}^3$), ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осями X, Y, Z (Z – полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались. Регистрация спектров производилась с помощью спектрометра IFS 66 v/s фирмы Bruker.

На рис. 1 приведены спектры ИК-поглощения монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0,19÷5,91 мол. % MgO) в области валентных колебаний OH- групп. В спектре отчетливо проявляются три линии с частотами 3470, 3483, 3486 см^{-1} . В спектре высокоупорядоченных стехиометрических кристаллов наблюдается только одна линия с частотой 3465 см^{-1} [2].

Для полученных нами номинально чистых и легированных конгруэнтных кристаллов ($\text{Li/Nb}=0.946$), все полосы поглощения широкие, с полушириной около 30 см^{-1} . При этом повышение концентрации магния до первого концентрационного порога ($\approx 3,0$ мол.% MgO) не приводит к увеличению ширины и интенсивности линий. При достижении второй «пороговой» концентрации магния в LiNbO_3 (5–6 мол.% MgO) наблюдаются заметные изменения интенсивностей и ширин линий с частотами 3470, 3483, 3486 см^{-1} , рис. 2.

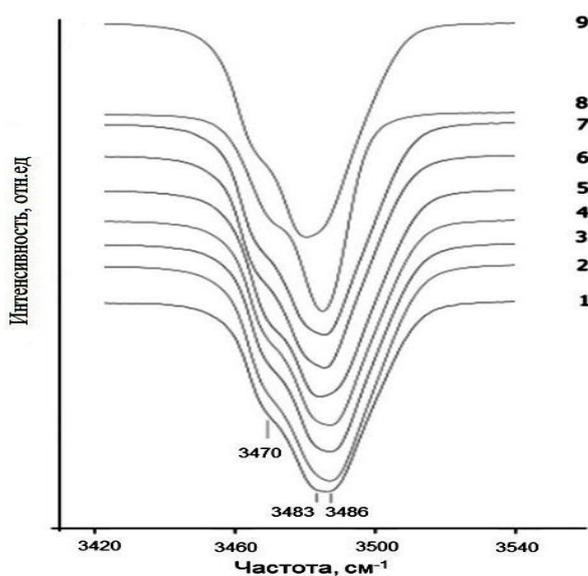


Рис.1. Спектры ИК-поглощения монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0,19÷5,91 мол. % MgO) в области валентных колебаний OH-групп. (1 – конгруэнтный LiNbO_3 , 2 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0,19 мол. % MgO), 3 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0,48), 4 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (1,53), 5 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (1,65), 6 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (2,13), 7. $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (3,02), 8 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5,29), 9. – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5,91))

Скачкообразное поведение ширины и интенсивностей линий в области пороговых концентраций может быть обусловлено тем, что вблизи порогов кардинально изменяются характер вхождения примеси магния в структуру кристалла LiNbO_3 , а также распределение основных и примесных катионов и вакансий по октаэдрам [4].

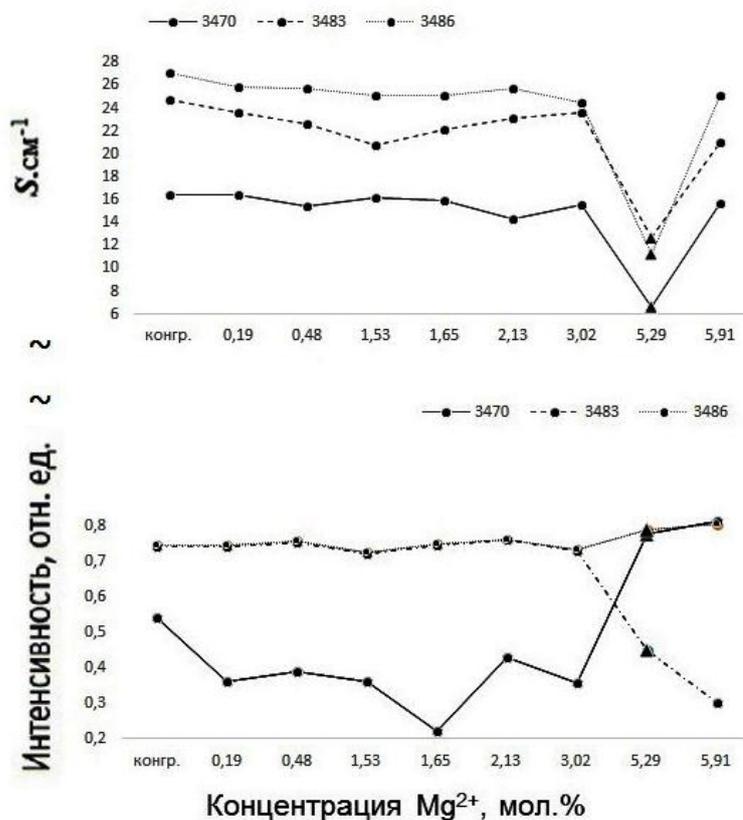


Рис. 2. Зависимость интенсивности и полуширины (S) линий, соответствующих валентным колебаниям OH-групп, в ИК – спектре поглощения кристалла ниобата лития от концентрации магния

Список литературы

1. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейно оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука. 1987. 262 с.
2. Lengyel K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Palfavi L, Hebling J., Unferdorben M., Dravec G., Hajdara I., Szaller Zs., Polgar K. Appl. Phys. Rew. 2015. № 2. P.040601 – 040628.
3. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
4. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Sidorov N.V., Denisov A.V., Kalinnikov V.T., Smith P.G.R., Shur V.Ya. J.Crystal Grown. 2006. V.291. P.390 – 397.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ ИЗОМЕРНЫХ ОКСИАНТРАХИНОНОВ

Букенов Б.О., Омарова А.С., Музычкина Р.А., Корулькин Д.Ю.

Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, г. Алматы

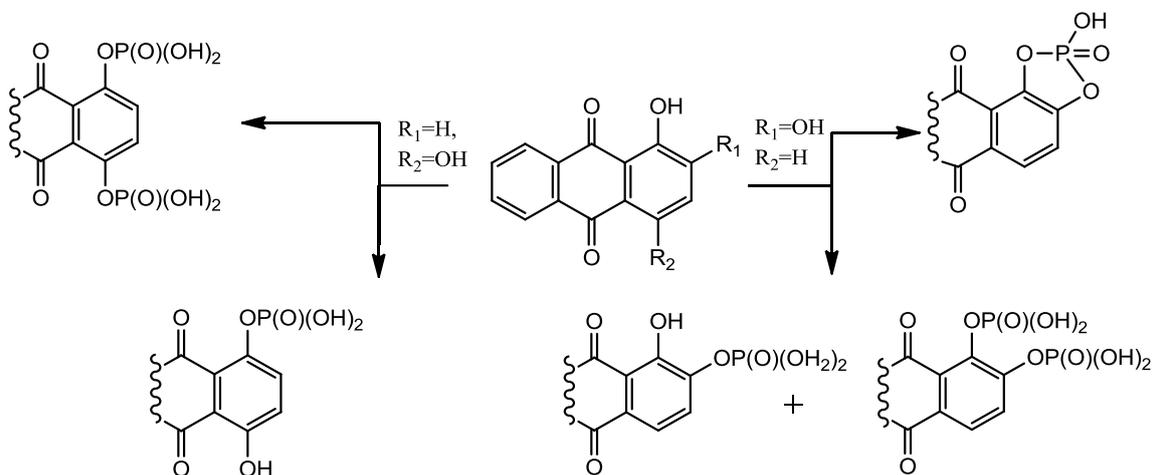
E-mail: bukenov.b.o@gmail.com

Общеизвестна высокая активность природных оксиантрахинонов, среди которых обнаружены противоопухолевые и антиокислительные соединения, регуляторы роста растений, вещества с фунгицидной и инсектицидной активностями, с противовоспалительным и бактерицидным действием [1].

Поскольку природные оксиантрахиноны обладают широким спектром биологической активности, а фосфор необходим в биосинтезе многих БАВ, естественно предположить, что сочетание в одной молекуле антрахинонового и фосфорного фрагментов может способствовать проявлению определенных полезных свойств, прежде всего в плане биологической активности.

Нами изучается реакция фосфорилирования изомерных оксиантрахинонов – ализарина (1,2 - диоксиантрахинон) и хинизарина (1,4 - диоксиантрахинон) ортофосфорной кислотой, а также отработка основных технологических параметров реакций.

Предполагаемые направления реакции:



Сведения о биологической активности различных фосфорпроизводных оксиантрахинонов немногочисленны. Однако, исходя из найденных литературных данных, возможные продукты реакций могут обладать пролонгирующим действием, а также

противоопухоловой, фунгицидной, инсектицидной, росторегулирующей и радиопотенцирующей активностями [2].

Нами изучены и отработаны основные технологические параметры реакций: температура (от 50 до 100 °С), время реакции (от 1 ч до 5 ч), мольное соотношение оксиантрахинонов и ортофосфорной кислоты (от 1:1 до 1:10), использование водоотнимающих веществ.

Для анализа и разделения продуктов реакции использованы методы бумажной и тонкослойной хроматографии (восходящий и препаративный варианты) с использованием в качестве подвижных фаз *n*-пентана, *n*-гексана, насыщенного диметилформамидом, петролейного эфира, БУВ (*n*-бутанол:уксусная кислота:вода, 40:12,5:29) [3]. Также были опробованы методы колоночной и тонкослойной хроматографии с использованием сорбентов Silicagel Silpearl, Sephadex LH-20, Polyamide, активированного угля и оксида алюминия. Структуры и степень чистоты полученных соединений устанавливали комплексом спектральных данных (ИК, хромато-масс-спектрометрия).

Список литературы

1. Музычкина Р.А. Природные антрахиноны. Биологические свойства и физико-химические характеристики. М.: Фазис, 1998. 864 с.
2. Музычкина Р.А., Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А. Модифицированные оксиантрахиноны и их биологическая активность. М.: Фазис, 2010. Т. 4. 1328 с.
3. Горелик М.В. «Химия антрахинона». М.: 1969г. - 135 с.

СИНТЕЗ И МЕМБРАНОПРОТЕКТОРНЫЕ СВОЙСТВА АМИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2,6-ДИИЗОБОРНИЛФЕНОЛА

Буравлёв Е.В.,¹ Чукичева И.Ю.,¹ Шевченко О.Г.,² Кучин А.В.¹

¹*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар*

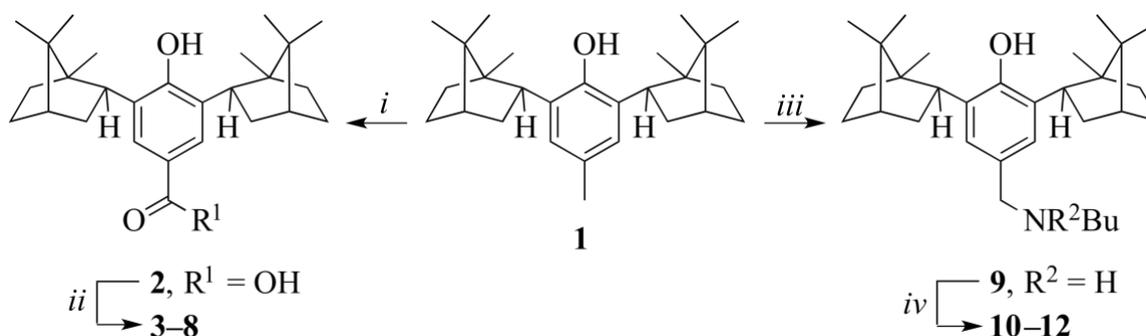
²*Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар*

eugeneburavlev@gmail.com

Ранее реакцией алкилирования *n*-крезола природным терпеноидом камфеном был синтезирован 2,6-диизоборнил-4-метилфенол (**1**), который обладает широким спектром биологических свойств. Настоящее исследование является продолжением цикла работ по синтезу новых низкомолекулярных производных на основе соединения **1** и изучению их

биологической активности. В работе изучено превращение крезольной метильной группы крезола **1** до амидного фрагмента. Как известно, амидная группа часто выступает в роли линкера для связывания различных синтетических блоков, что используется для создания новых биомолекул [1].

Две серии амидных производных, содержащих 2,6-диизоборнилфенольный фрагмент получали разными способами (схема).



$R^1 = \text{NEt}_2$ (**3**), NBu_2 (**4**), морфолино (**5**), пиперидино (**6**), NHBu (**7**), $\text{NHC}_6\text{H}_{13}$ (**8**);
 $R^2 = \text{Ac}$ (**10**), (1*S*)-камфанато (**11**), (1*R*)-камфор-10-сульфонато (**12**)

Реагенты и условия: *i.* 1) PbO_2 , MeOH , 20 °C, 1.5 ч; 2) AcOH , 20 °C, 15 мин; 3) KOH (изб.), MeOH , кипячение, 4.5 ч; *ii.* 1) SOCl_2 , кипячение, 30 мин; 2) R^1H , CH_2Cl_2 , 20 °C, 20 мин; *iii.* 1) Br_2 , AcOH , 0 °C, 2.5 ч; 2) CHCl_3 , 20 °C, 24 ч; 3) 40% водн. Me_2NH , EtOAc , 20 °C, 15 мин; 4) BuNH_2 (изб.), кипячение, 4 ч; *iv.* R^2Cl , Et_3N , CH_2Cl_2 , 20 °C, 75 мин.

Первым способом синтезированной ранее кислоту **2** [2] перевели *in situ* в хлорангидрид, взаимодействием которого с диэтиламино, ди-*n*-бутиламино, морфолином, пиперидином, *n*-бутиламино и *n*-гексиламино получили с выходами 52–83 % третичные и вторичные амиды **3–8**. Вторую серию амидных производных синтезировали взаимодействием 4-*n*-бутиламинометил-2,6-диизоборнилфенола **9** с AcCl , хлорангидридом (1*S*)-камфановой кислоты и (1*R*)-камфор-10-сульфохлоридом. В результате с выходами 73–95 % получили *N*-ацильные производные **10**, **11** и сульфонамид **12**. Строение и состав продуктов **3–8**, **10–12** подтверждены на основании данных ИК, ^1H и ^{13}C ЯМР – спектроскопии и элементного анализа.

С использованием в качестве тест-объекта эритроцитов крови лабораторных мышей [3] выполнена оценка токсичности, мембранопротекторной и антиоксидантной активности третичных амидов **4** и **5**, вторичных амидов **7** и **8**, *N*-ацильных производных **10**, **11** и сульфонамида **12**.

Исследование гемолитической активности соединений показало, что ни один из синтезированных амидов не обладает цитотоксичностью по отношению к эритроцитам при концентрации 10 мкМ (следует отметить, что для вторичных аминотетильных производных, например, для соединения **9**, токсичность наблюдается). Высокая мембранопротекторная активность в условиях острого окислительного стресса, индуцированного внесением пероксида водорода, была выявлена у третичного амида с морфолиновым заместителем **5** и у *N*-ацетильного производного **10**, причем последнее лишь незначительно уступало исходному крезолу **1**. Указанные соединения эффективно предотвращали окислительную модификацию оксигемоглобина и деградацию гема в эритроцитах, а производное **10** активно препятствовало накоплению вторичных продуктов перекисного окисления липидов в клетках. В то же время усложнение заместителя при атоме азота в соединениях **11** и **12** привело к значительному снижению мембранопротекторной активности.

Таким образом, в модельной клеточной системе показано, что антиоксидантная и мембранопротекторная активность амидов, синтезированных на основе 2,6-диизоборнил-4-метилфенола **1**, существенным образом зависит от структуры заместителя. Среди исследованных соединений для дальнейшего изучения фармакологической активности наибольший интерес могут представлять производные **5** и **10**.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 15-29-01220 офу_м).

Список литературы

1. Племенков В.В. Введение в химию природных соединений. Казань, 2001. 376 с.
2. Буравлев Е.В., Чукичева И.Ю., Дворникова И.А., Чураков А.В., Кучин А.В. Синтез новых производных на основе 2,6-диизоборнил-4-метилфенола // Журнал органической химии. 2012. Т. 48. № 1. С. 943–947.
3. Шевченко О.Г., Шишкина Л.Н. Анализ метода окислительного гемолиза эритроцитов крови для оценки антиоксидантной и мембранопротекторной активности природных и синтетических соединений // Успехи современной биологии. 2014. Т. 134. № 2. С. 133–148.

ВЫДЕЛЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ НЕДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ И ЕЕ ДАЛЬНЕЙШЕЕ НИТРОВАНИЕ

Гисматулина Ю.А.

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, г. Бийск

julja.gismatulina@rambler.ru

Получение целлюлозы из недревесного сырья и ее дальнейшее нитрование являются важными задачами, в связи с серьезной проблемой сырьевого обеспечения [1-3]. Основным сырьем для получения целлюлозы и нитратов из нее является дорогостоящий импортный хлопок, что приводит производителей составов на основе нитратов целлюлозы (НЦ) к серьезной проблеме сырьевого обеспечения. С целью решения данной проблемы исследователи рассматривают различные виды целлюлозосодержащего сырья, в том числе новую для России техническую культуру – мискантус (М) и отходы масличного производства – солому льна-межеумка (Л-М).

Целью данной работы являлось выделение целлюлозы из недревесного сырья – М и Л-М и ее дальнейшее нитрование.

Целлюлозу из М и Л-М выделяли азотнокислым способом, суть которого заключалась в последовательной обработке сырья разбавленными растворами азотной кислоты и гидроксида натрия. В таблице 1 представлены результаты анализа качества азотнокислой целлюлозы из М и Л-М, выполненные по стандартным методикам.

Таблица 1. Результаты анализа качества азотнокислой целлюлозы из М и Л-М

Образец	Массовые доли компонентов*, %				СП
	α -целлюлоза	Зола	Лигнин	Пентозаны	
Целлюлоза из М	91,0	0,04	0,47	1,20	1310
Целлюлоза из Л-М	87,8	1,49	2,41	1,10	820

Примечание: * – в пересчете на а.с.с., СП – степень полимеризации

Целлюлоза из М характеризуется более высоким качеством, чем из Л-М, а именно: массовой долей (м.д.) α -целлюлозы 91,0 % против 87,8 %, высокой степенью полимеризации равной 1310 против 820, низким суммарным содержанием нецеллюлозных компонентов – 1,71 % против 5,0 %.

Полученные образцы целлюлозы были пронитрованы кислотной серно-азотной смесью (модуль 1:25) с массовой долей воды 14 %. Промытые до нейтральной реакции

образцы НЦ стабилизировали при непрерывном перемешивании по схеме: варка в H₂O при 80 – 90 °С, варка в 0,03 %-ном растворе Na₂CO₃ при 80-90 °С, затем снова в H₂O при 80 – 90 °С. В таблице 2 представлены характеристики НЦ из М и Л-М.

Таблица 2. Характеристики НЦ из М и Л-М

Наименование образца	М.д. азота, %	Вязкость 2 % раствора в ацетоне, сП	Растворимость в спирто-эфирной смеси, %	М.д. золы, %
НЦ М	11,74	35,0	93	0,43
НЦ Л-М	12,20	16,0	95	0,70

Полученные образцы НЦ, характеризовались следующими показателями: м.д. азота 11,74-12,20 %, вязкость 16-35 сП, растворимость в спиртоэфирной смеси – 93-95 % и м.д. золы – 0,43-1,19 %. По своим характеристикам данные образцы сопоставимы со штатными лакомастичными и нитропленочными коллоксилинами, и могут быть использованы для получения ряда полезных продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта «№ II.2. Комплексной программы СО РАН “Интеграция и развитие”».

Список литературы

1. Шумный В.К., Вепрев С.Г., Нечипоренко Н.Н., и др. Новая форма Мискантуса китайского (веерника китайского, *Miscanthus sinensis* – Anderss.) как перспективный источник целлюлозосодержащего сырья // Вавиловский журнал генетики и селекции. 2010. Т. 14, № 1. С. 122–126.
2. Якушева А.А. Нитраты целлюлозы из нового источника целлюлозы – плодовых оболочек овса // Фундаментальные исследования. 2014. № 8-(2). С. 360 – 364.
3. Шипина О.Т., Гараева М.Р., Александров А.А. ИК-Спектроскопические исследования целлюлозы из травянистых растений // Вестник Казанского технологического университета. 2009. № 6. С. 148 – 152.

АСИММЕТРИЧЕСКОЕ ГИДРОАРИЛИРОВАНИЕ НОРБОРНЕНА

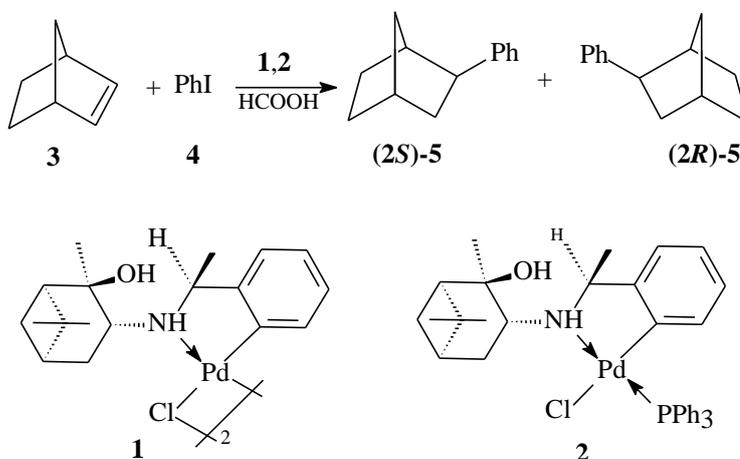
Гурьева Я.А.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

gurjeva-ja@chemi.komisc.ru

Комплексы палладия различного типа являются уникальными катализаторами, позволяющими осуществить самые неожиданные химические превращения. Это прежде всего реакции образования новых связей углерод-углерод: реакции Хека и Сузуки-Мияуры, реакции гидроарилирования алкенов, являющиеся комбинацией реакций Хека и восстановления двойной связи, реакции аллильного алкилирования. Во всех этих превращениях показана высокая каталитическая активность палладациклов. Особенное внимание исследователей уделяется изучению асимметрического катализа в присутствии энантиомерно обогащенных циклопалладированных комплексов.

В представленной работе в качестве базовой реакции для оценки энантиоселективной активности хиральных каталитических систем выбрана реакция гидроарилирования норборнена, в результате которой образуется смесь энантиомерных 2-фенилнорборнанов. В качестве катализаторов этой реакции исследованы терпеновые палладациклы, полученные на основе азотсодержащих производных камфоры и α -пинена. Ранее нами было показано, что в результате реакции гидроарилирования норборнена **3** йодбензолом **4** в присутствии энантиомерно чистых палладациклов на основе иминопроизводных камфоры и α -пинена достигается высокий выход 2-фенилнорборнана **5** (90-97 %). Однако величина асимметрической индукции оказалась низкой (2-7 %). В целях увеличения энантиоселективности нами были исследованы новые палладациклы, полученные на основе аминокпроизводных 2-гидроксипинан-3-она.



Реакцию проводили в диметилсульфоксиде в присутствии муравьиной кислоты в качестве источника водорода при различной температуре. Результаты взаимодействия норборнена **3** с йодбензолом **4** в присутствии катализаторов **1,2** представлены в таблице 1. Энантиомерный избыток **5** (*ee*) рассчитан на основании литературных данных, согласно которым оптическому вращению $[\alpha]_D^{20} - 30.9$ соответствует *ee* 74 %.

Таблица 1. Результаты взаимодействия норборнена **3** с йодбензолом **4** в присутствии катализаторов **1,2**.

Катализатор-палладацикл	Мольная доля катализатора (%)	Температура (°C)	Выход 5 (%)	Энантиомерный избыток 5 <i>ee</i> (%)	Оптическое вращение 5 $[\alpha]_D^{20}$
1	0.5	24	54	21	-8.9
1	0.5	65	90	0	0
2	0.5	24	93	22	-9.2
2	0.5	65	98	7	-2.9

Таким образом, показано, что палладациклы **1** и **2** на основе аминных лигандов обеспечивают более высокую энантиоселективность исследуемой реакции, чем соответствующие иминопроводные. Величина оптического вращения соединения **5**, полученного в присутствии катализаторов **1** и **2**, как и энантиомерный избыток (*ee*), увеличилась в три раза по сравнению с использованием палладациклов на основе иминопроводных в тех же условиях. Следует отметить, что увеличение температуры приводит к увеличению скорости реакции, однако снижает стереоселективность образования 2-фенилнорборнана.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Коми, проект 16-43-110179 p_a.

СИНТЕЗ НОВЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СЕСКВИТЕРПЕНОИДОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИКАРИОФИЛЛАНТИОЛА

Гырдымова Ю.В., Судариков Д.В.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

gyrdymova-jw@chemi.komisc.ru

В настоящее время перспективным направлением является синтез веществ – потенциальных терапевтических агентов. Прекурсором для синтеза таких соединений могут служить сесквитерпеноиды, обладающие широким спектром биологической активности. Например, сесквитерпеноиды кариофилланового и гумуланового рядов проявляют антифунгицидную, противовоспалительную, иммуносупрессивную и другие виды активности [1–4], а некоторые сесквитерпеновые производные применяются в медицине при лечении раковых заболеваний [5]. Однако, данные о серосодержащих сесквитерпеноидах в литературе не многочисленны, хотя такие соединения могут оказаться перспективными в качестве терапевтических агентов.

В данной работе на основе эпоксикариофиллантиола был осуществлен синтез сульфидов с алифатическими и ароматическими фрагментами. Исходный эпоксикариофиллантиол получен из кариофилленоксида через стадию образования соответствующего тиацетата (схема 1).

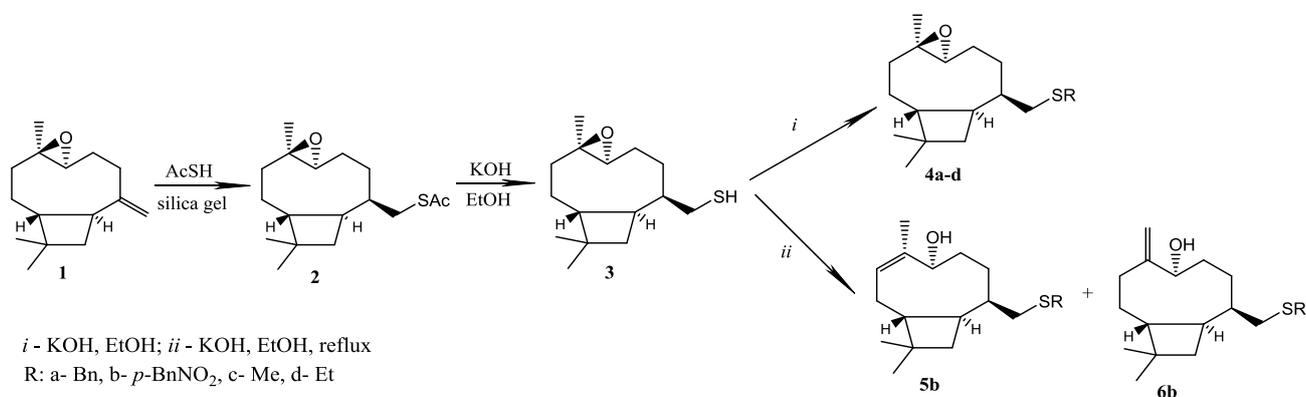


Схема 1. Синтез серосодержащих сесквитерпеноидов

Синтез сульфидов осуществляли по реакции нуклеофильного замещения тиола **3**. Реакции проводили в двух вариантах – при комнатной температуре и нагревании. При нагревании реакционной смеси с *n*-нитробензилбромидом происходит перегруппировка терпенового фрагмента с образованием двух сульфидов. При этом в обоих сульфидах вместо эпокси-цикла имеется OH-группа и двойная связь в различных положениях циклононанового кольца. Препаративный выход сульфидов приведен в таблице 1.

Таблица 1. Результаты синтезов сульфидов

Соединение	4a	4b	4c	4d	5e	5b	6b
Выход, %	89	73	75	96	26	34	15

Сульфиды **4** и **5** были окислены *мета*-хлорпероксибензойной кислотой (*m*-CPBA) до соответствующих сульфинильных и сульфонильных производных. Однако, практически все сульфоксиды, за исключением сульфоксидов с бензильными фрагментами, в индивидуальном виде выделить не удалось вследствие их близкой хроматографической подвижности. Поэтому все сульфоксиды были окислены до сульфонов (схема 2).

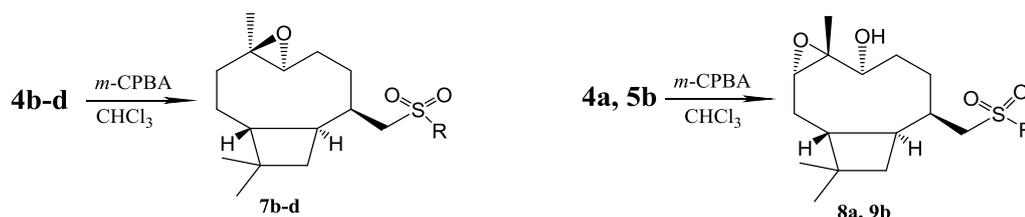


Схема 2. Окисление сульфидов

При окислении сульфида **4a** избытком *m*-CPBA образуется сульфон **8a** с перегруппировавшейся структурой терпенового фрагмента.

Все соединения **2–8** выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-01064).

Список литературы

1. Chavan M.J., Wakte P.S., Shinde D.B. Analgesic and anti-inflammatory activity of Caryophyllene oxide from *Annona squamosa* L. Bark // *Phytomedicine*. 2010. № 17. P. 149–151.
2. Zhang W., Yao Z., Zhang Y.W., Zhang X. X., Takaishi Y., Duan H.Q. Immunosuppressive Sesquiterpenes from *Buddleja davidi* // *Planta Med.* 2010. № 76. P. 1882–1887.
3. Saiz-Urra L., Racero J.C., Macias-Sanchez A.J., Hernandez-Galan R., Hanson J.R., Perez-Gonzalez M. and Collado I.G. Synthesis and Quantitative Structure – Antifungal Activity Relationships of Clovane Derivatives against *Botrytis cinerea* // *J. Agric. Food Chem.* 2009. № 57. P. 2420 – 2428.
4. Cheng Xu, Harzdorf N., Khaing Z., Kang D., Camelio A.M., Shaw T., Schmidt C.E. and Siegel D. Neuronal growth promoting sesquiterpene–neolignans; syntheses and biological studies // *Org. Biomol. Chem.* 2012. № 10. P. 383–393.

5. Xian M., Ito K., Nakazato T., Shimizu T., Chen C.-K., Yamato K., Murakami A., Ohigashi H., Ikeda Y. and Kizaki M. Zerumbone, a bioactive sesquiterpene, induces G2/M cell cycle arrest and apoptosis in leukemia cells via a Fas- and mitochondria-mediated pathway // *Cancer Sci.* 2007. V. 98. № 1. P. 118–126.

N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ РЯДА ЛУПАНА

Денисов М. С., Павлоградская Л.В., Глушков В. А.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь

m189@mail.ru

Производные бетулина могут быть функционализированы гетероциклами, что продемонстрировано нами на примере бензимидазола [1] (соединения **2-5**) и триазола (соединения **7,9**) [2]. Вещества **4** и **5** были использованы нами в качестве предшественников N-гетероциклических карбенов (NHC) – лигандов каталитически активных комплексов палладия в реакции Сузуки [1, 3]. В настоящей статье описаны подходы к N-гетероциклическим производным лупана на основе алкилирования активных тритерпеноидных предшественников бензимидазолом и по реакции клик-химии.

Прямое алкилирование бензимидазола бромидом (**1**) провести не удастся; выяснено, что 30-бром-3,28-диацетокси-луп-20(29)-ен (**1**) не реагирует с бензимидазолом при кипячении его в MeCN в течение 12-16 ч. Однако, используя межфазный катализ, удалось получить соединение (**2**) (схема 1).

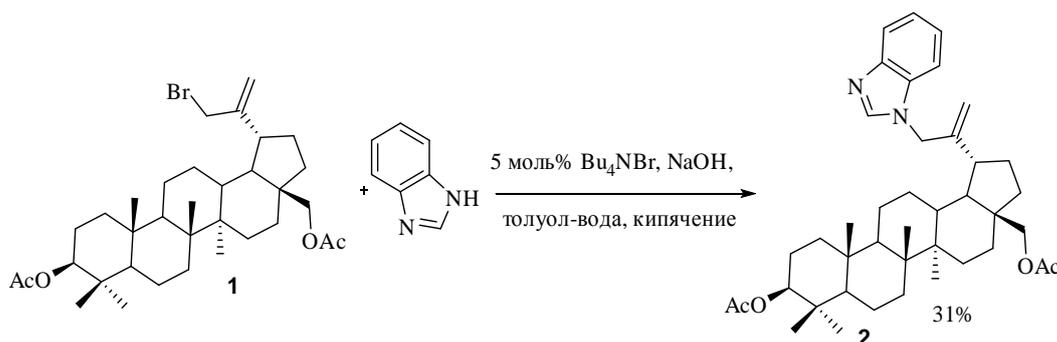


Схема 1

Алкилирование соединения (**2**) избытком йодметана гладко происходит в толуоле с образованием соответствующего йодида (**3**) (на схемах не показан) с выходом 59 %. Не удастся провести алкилирование соединения (**2**) 1-йодпропаном и 2-йодпропаном; вероятно, вследствие элиминирования йодоводорода из алкилирующих реагентов в данных условиях.

Алкилирование тритерпенового бензимидазола (**2**) замещенными бензилгалогенидами идет при кипячении в ацетонитриле (схема 2).

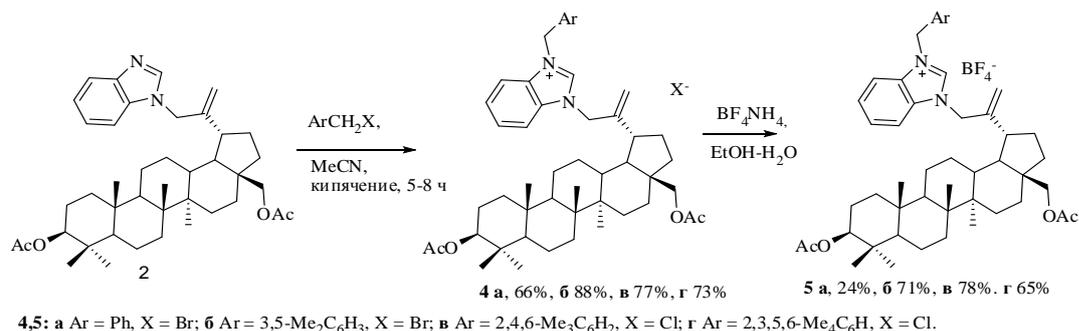


Схема 2

По данным элементного анализа, йодид (**3**) и хлориды (**4 в, г**) кристаллизуются с двумя, а бромиды (**4 а, б, д, г**) - с тремя молекулами воды. Соответственно, в ИК спектрах соединений (**3, 4 а-г**) имеются широкие полосы поглощения гидроксильных групп при 3392-3434 см⁻¹. Гигроскопичные хлориды и бромиды (**4 а-г**) были переведены в соответствующие тетрафторбораты (**5 а-г**) (схема 2). Низкий выход соединения (**5 а**) объясняется его повышенной растворимостью в водном этаноле, из которого выкристаллизовывались тетрафторбораты.

Получены конъюгаты ферроцена с тритерпенами методом клик-химии. взаимодействием пропаргилового эфира бетулоновой кислоты с ферроценилалкилазидами (**6 а, б**) при катализе йодидом меди(I), что привело к соответствующим 1,2,3-триазолам (**7 а, б**) (схема 3). Для повышения растворимости солей йодида меди в толуоле мы использовали в качестве лиганда доступный *N,N,N',N'*-тетра-метилэтилендиамин (ТМЭДА).

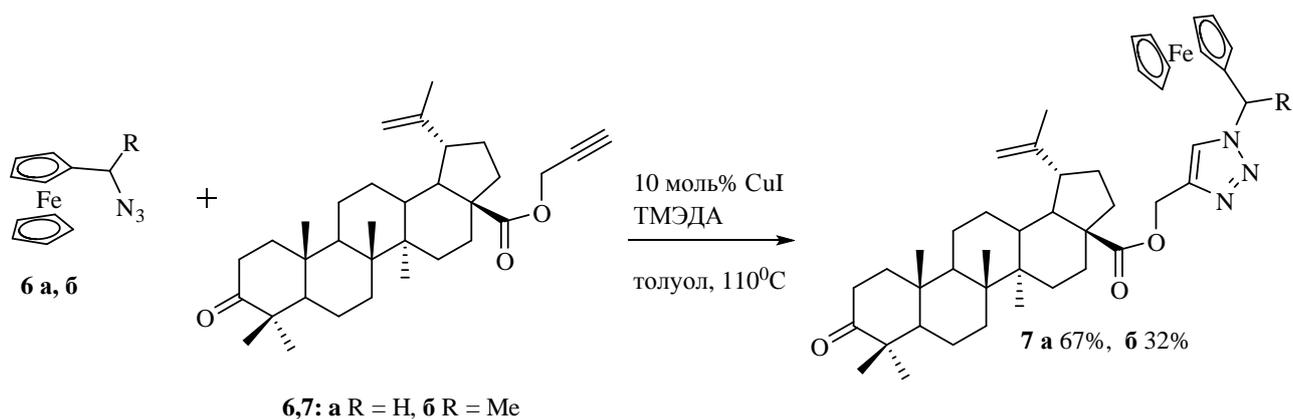


Схема 3

ИК – спектры соединений (**7 а, б**) содержат полосы сложноэфирной и кетонной групп при 1722–1726 и 1704 см⁻¹ соответственно. Сигнал протона HC^{5'} триазольного кольца обнаруживается в спектрах ЯМР ¹H соединений при δ 7.33–7.42 м.д. Из данных спектров ЯМР ¹H следует констатировать образование только одного региоизомера триазолов.

Недавно исследован другой подход, в котором азидная группа изначально принадлежит терпеновому реагенту (**8**) (соединение (**8**) ранее описано в работе [4]). Катализ осуществляли солью меди(I), генерируемой *in situ* в системе CuSO₄–аскорбат натрия.

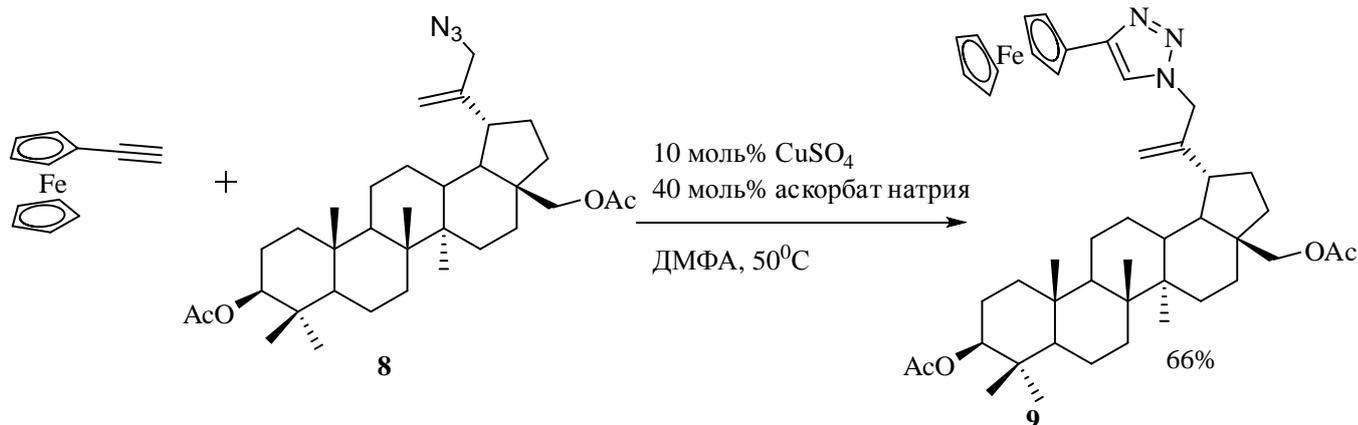


Схема 4. Состав и строение полученных соединений подтверждены элементным анализом, ИК, ЯМР ¹Н и ¹³С спектрами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-33-00147-мол_а) и грантом УрО РАН программы «Бимолекулярная химия и органический синтез» № 15-21-3-2.

Список литературы

1. Глушков В.А., Павлоградская Л.В., Денисов М.С., и др. N-гетероциклические карбены X. Тритерпеновые соли бензимидазолия на основе лупана // ЖОрХ. 2016. Т. 52. С. 49–53.
2. Глушков В.А., Павлоградская Л.В., Аникина Л.В., и др. Синтез конъюгатов ферроцена с ди- и тритерпенами методом клик-химии // ЖОрХ. 2014. Т. 50. С. 1197–1200.
3. Денисов М.С. Соли имидазолия ряда абиетана, лупана и адамантана: синтез и применение в катализе: Дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 2015. 164 с.
4. Волкова А.Н. Синтез новых азотсодержащих производных Тритерпеноидов лупанового ряда: Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2014. 177 с.

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ГИДРОЛИЗА SOCl_2 С НЕЙТРАЛЬНЫМИ МОНО- И ДИГИДРАТНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ

Засовская М.А.

Ухтинский государственный технический университет, г. Ухта

aspect51@yandex.ru

Реакции гидролиза тионилхлорида являются источником загрязнений технологических материалов, а их продукты ухудшают качество изделий. В связи с этим важной задачей является устранение этих процессов и определение пределов очистки, необходимых для высокотехнологичных производств. Для определения таких пределов требуется знание термодинамических параметров комплексов и кластеров тионилхлорида с водой, а также констант скорости гидролиза в составе этих комплексов.

Координация дополнительной молекулы воды имеет существенное влияние на энергию активации гидролиза. Расчеты на уровнях MP2(full)/aug-cc-pVTZ и CCSD(T)/aug-cc-pVTZ приводят к значениям энергии активации, которые находятся в хорошем согласии с предварительными значениями MP2/6-311++G(3df,3pd). Однако, понижение свободной энергии активации Гиббса значительно менее заметно. Это связано с тем, что выгода энергии при координации существенно компенсируется потерями поступательной энтропии за счет координации дополнительной молекулы воды в тримолекулярном комплексе. Ускорение кажущейся константы скорости бимолекулярного гидролиза можно оценить как

$$\frac{k_3(298)[H_2O]}{k_2(298)} = \exp\left(-\frac{\Delta\Delta G^\ddagger(298)}{RT}\right)$$

где k_3 и k_2 являются кинетическими константами скорости реакции SOCl_2 в ди- и моногидратных комплексах, соответственно; $\Delta\Delta G^\ddagger(298)$ представляет собой разницу между энергиями активации Гиббса этих реакций; $[H_2O]$ – типичная концентрация воды в экспериментальных условиях, которая оценивается как $5 \cdot 10^{17}$ молекул·см⁻³.

Записанное выше выражение оценивает увеличение скорости на различных уровнях теории, примерно как 10^1 (B3LYP/6-311++G(2d,2p)), 10^{-1} (MP2/6-311++G(3df,3pd)), 10^1 (CCSD(T)/aug-cc-pVTZ). В Таблице 1 приведены константы скорости для реакции SOCl_2 с дигидратными комплексами для каждой элементарной реакции, приведены эффективные и кажущиеся константы гидролиза $\text{SOCl}_2 + 2H_2O$ для всех найденных переходных состояний с учетом эффекта туннелирования. Таким образом, ускорение реакции за счет образования дигидратных комплексов, оцененных на разных уровнях теории, оказывается не больше, чем на порядок величины. Это находится в хорошем согласии с предыдущими оценками, сделанными в работах [1, 2]. Тем не менее, этого ускорения реакции недостаточно, чтобы объяснить расхождение на 6–10 порядков между расчетными значениями бимолекулярной константы и экспериментальным значением.

Таблица 1. Рассчитанные константы скорости, коэффициенты туннелирования и кажущиеся бимолекулярные константы для лимитирующих стадий гидролиза в составе моно- и дигидратных комплексов

Лимитирующая стадия гидролиза с участием моно- и дигидратных комплексов	$k(298)$, рассчитанная методом CTST ($\text{см}^3/(\text{молекул}\cdot\text{с})$) или $\text{см}^6/(\text{молекул}\cdot\text{с})$	Максимальный коэффициент туннелирования	Кажущаяся бимолекулярная константа с учетом туннелирования, $\text{см}^3/(\text{молекул}\cdot\text{с})^a$	Увеличение кажущейся константы за счет координации и второй молекулы воды
B3LYP/6-311++G(2d,2p)				
$\text{SOCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{TS1-1a}] \rightarrow \text{RC1-2}$	$1,42 \cdot 10^{-31}$	1,01	$1,43 \cdot 10^{-31}$	6,03
$\text{SOCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{TS2-1a}] \rightarrow \text{RC2-2}$	$1,38 \cdot 10^{-48}$	1,25	$8,63 \cdot 10^{-31}$	
CCSD(T,full)/aug-cc-pVTZ// B3LYP/6-311++G(2d,2p)				
$\text{SOCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{TS1-1a}] \rightarrow \text{RC1-2}$	$2,12 \cdot 10^{-35}$	1,01	$2,14 \cdot 10^{-35}$	36,6
$\text{SOCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{TS2-1a}] \rightarrow \text{RC2-2}$	$1,25 \cdot 10^{-51}$	1,25	$7,84 \cdot 10^{-34}$	

Часто предполагается, что эффект туннелирования атомов водорода может ускорить скорость реакции. Чтобы оценить этот эффект, мы рассчитали коэффициент туннелирования, используя два различных подхода – формулу Вигнера [3] и метод Скодье-Трулара [4, 5]. Для обеих теорий расчетные коэффициенты передачи при $T = 298,15\text{K}$ составляют всего 1,00, что приводит к пренебрежимо малому ускорению за счет туннелирования протона. Такой результат не удивителен, если принимать во внимание, что реакция характеризуется низкой абсолютной величиной мнимой частоты, что означает, что кинетический барьер является достаточно широким. Это также говорит о том, что более сложные подходы к оценке коэффициента туннелирования, учитывающих кривизну пути реакции в пространстве молекулярных координат (см., например, [6] для сравнения результатов различных методов оценки туннельного эффекта), не могут привести к значительному повышению коэффициента, поскольку в случае широкого барьера не наблюдается сильного укорочения длин связей в структуре переходного состояния, которые могут привести к значительной кривизне пути реакции.

Ранее было показано [7], что туннелирование протона в системе $\text{SO}_3 + (\text{H}_2\text{O})_2$ имеет решающее влияние на скорость гидратации SO_3 . В результате проведенного нами исследования мы приходим к выводу, что в отличие от оксида серы (VI) гидролиз оксигалогенидов серы (IV) не имеет такой особенности. Возможно, это обусловлено тем, что

сродство атомов хлора при образовании водородной связи значительно меньше по сравнению с водородными связями с атомами кислорода.

Механизм гидролиза, который проходит с участием нейтральных водных комплексов и кластеров (по крайней мере в комплексах с $n=1,2$, как показано в настоящей работе) не позволяет полностью объяснить экспериментально наблюдаемую аномально высокую скорость этого процесса в газовой фазе и свидетельствует о протекании параллельных реакций по иному механизму.

Список литературы

1. Johnson T. J., Disselkamp R.S., Su Y.-F., Fellows R. J., Alexander M. L., Driver C. J., Gas-phase Hydrolysis of SOCl_2 . // J. Phys. Chem. A. 2003. 107.
2. Ignatov S. K., Sennikov P.G., Razuvaev A.G., Schrems O., Ab-initio and DFT Study of the Molecular Mechanisms of SO_3 and SOCl_2 Reactions with water in the Gas Phase // J. Phys. Chem. A. 2004. 108. P. 3642 – 3649.
3. Wigner E.P., Uber das Uberschreiten von Potential schwellen beichemischen Reactionen, Zeitschrift fur physikalische Chemie B. Z. // Phys.Chem.B. 1932. 19. P. 203-216.
4. Skodje R.T. , Truhlar D.G., Garrett B.C. A General Small-Curvature Approximation for Transition-State-Theory Transmission Coefficients.// The Journal of Physical Chemistry. 1981. 85 (22). P. 3019-3023.
5. Skodje R.T., Truhlar D.G., Parabolic Tunneling Calculations // J. Phys. Chem. 1981. 85. P. 624 – 628.
6. Vandeputte A.G., Sabbe M.K., Reyniers M.-F., Speybroeck V.V., Waroquier M., Marin G.B. Theoretical Study of the Thermodynamics and Kinetics of Hydrogen Abstractions from Hydrocarbons // J. Phys. Chem. A 2007. 111. P. 11771 – 11786.
7. Lovejoy E.R., Hanson D.R. Kinetics and Products of the Reaction $\text{SO}_3 + \text{NH}_3 + \text{N}_2$ // J. Phys. Chem. 1996. 100(11). P. 4459 – 4465.

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПОРОШКОВ В УСЛОВИЯХ ДИНАМИЧЕСКОГО НАГРЕВА

Канева М.В.^{1, 2}, Кувшинова Л.А.¹, Белый В.А.¹

¹Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

²Сыктывкарский государственный Университет имени Питурима Сорокина, г. Сыктывкар

e-mail: skt94@bk.ru

Известно, что органо-неорганические гибриды на основе растительного сырья характеризуются неоднозначным поведением при нагревании. Так, в работах [1, 2] отмечено, что такие материалы обладают улучшенными термическими свойствами. Напротив, в [3]

показано, что по сравнению с исходным сырьем они являются менее термостабильными. Такие результаты, скорее всего, связаны с использованием не только различных способов получения органо-неорганических гибридов, выбором объекта сравнения, но и с отличающимися условиями фактора термического воздействия.

Модифицированные лигноцеллюлозные порошки, полученные действием растворов кислоты Льюиса ($TiCl_4$) на полуфабрикаты целлюлозно-бумажной промышленности также представляют собой органо-неорганические гибриды. В их основе находятся растительные биополимеры, содержащие ароматические, гетероциклические и, возможно, после обработки кислотой Льюиса элементоорганические структуры. Таковые в высокомолекулярном состоянии, как известно [4], способны повышать термостойкость материалов. Для установления поведения указанных порошков при нагревании, а также изучения их термических характеристик применяли методы термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

В качестве объектов исследования использовали модифицированные лигноцеллюлозные порошки из хвойной небеленой целлюлозы (ХНЦ), полученные путем воздействия на ее волокна растворов кислоты Льюиса ($TiCl_4$ в C_6H_{14}) различной концентрации. Концентрация представлена в виде заданного количества $Ti(IV)$, находящегося в растворе $TiCl_4$, в пересчете на 1 г. сырья. Для сравнения использовали лигноцеллюлозный порошок, полученный в условиях «классической» гидролитической обработки 2,5 н. водным раствором HCl . Помимо ХНЦ деструкции в растворе $TiCl_4$ подвергали макулатурный картон. Все обработки проводили при температуре кипения используемых растворов. Полученные порошки исследовали на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG. Изучение их термического поведения проводили в динамических условиях нагрева со скоростью $5^\circ/мин$ в интервале температур $25 - 1200^\circ C$ с доступом воздуха.

Некоторые характеристики исследуемых порошков приведены в табл.1.

Таблица 1. Характеристики лигноцеллюлозных порошков

№	Сырье	Реагент – среда	Содержание $Ti(IV)$ в растворе, мг/г	Содержание $Ti(IV)$ в порошке, мг/г	L, %	P, %	Несгораемый остаток, % при t	
							$600^\circ C$	$1200^\circ C$
1	ХНЦ	$HCl - H_2O$	-	-	5,7	-	0,03	-
2		$TiCl_4 - C_6H_{14}$	30,0	27,6	3,3	15,8	4,52	4,04
3		$TiCl_4 - C_6H_{14}$	100,0	71,5	3,2	25,3	8,63	7,65
4	Картон	$TiCl_4 - C_6H_{14}$	30,0	27,1	15,3	27,2	11,93	11,87

L – содержание лигнина, определенного в модификации Комарова с 72%-ным раствором H_2SO_4 ; P – растворимая фракция, вычисленная по разнице массы лигноцеллюлозных порошков до и после воздействия водного 10%-ного раствора H_2SO_4 , применяемого для десорбции $Ti(IV)$.

Лигноцеллюлозный порошок из ХНЦ, полученный гидролитической обработкой (табл. 1), характеризуется содержанием лигнина, близким по количеству в исходном волокне (5,7 %). При этом его несгораемый остаток минимален. Модифицированный лигноцеллюлозный порошок из макулатурного картона отличается наибольшим содержанием лигнина, растворимой фракции и несгораемого остатка, не смотря на меньшее количество внесенных соединений неорганического состава, представленных в пересчете на содержание Ti(IV). При этом содержание лигнина и несгораемый остаток в исходном макулатурном картоне также отличались наибольшим количеством – 16,9 и 5,4 % соответственно.

Взаимосвязь скорости потери массы исследуемых лигноцеллюлозных порошков от температуры их нагрева представлена на рис. 1.

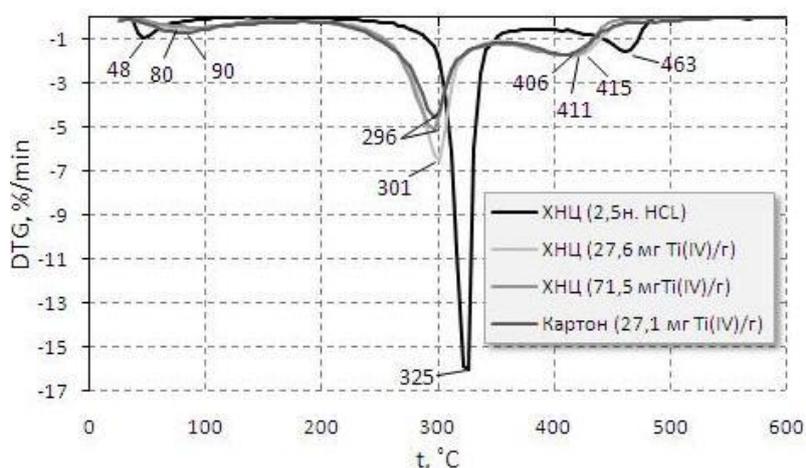


Рис. 1. Кривые DTG лигноцеллюлозных порошков

Согласно полученным результатам, модифицированные лигноцеллюлозные порошки, полученные обработкой в растворе кислоты Льюиса, подвергаются термическому разложению с меньшей скоростью по сравнению с порошком, полученным в условиях гидролитической обработки. Этот факт объясним использованием для термического анализа навесок исследуемых порошков, отличающихся по массе. В связи с тем, что навеска лигноцеллюлозного порошка, полученного гидролитической обработкой, была меньше в 3,8 раз, поэтому скорость ее термического разложения (как видно на рис.1) превышает скорость разложения модифицированных порошков в 2,5 ÷ 3,5 раза. Несмотря на это температура интенсивного разложения этого порошка составляет 325°C, что свидетельствует о его более устойчивом поведении при нагревании. Завершается процесс термического разложения в области температур свыше 463°C.

Процесс интенсивного удаления адсорбированных молекул воды в модифицированных лигноцеллюлозных порошках происходит в области больших температур (80 и 90 °С). Однако температура их интенсивного разложения находится около 300 °С (296 и 301 °С), а окончательное термическое разложение органической составляющей указанных порошков происходит при температурах лишь свыше 406 °С. В результате чего остается остаток несгораемых неорганических соединений, трансформирующихся при дальнейшем нагревании в оксиды. Термическое разложение модифицированных лигноцеллюлозных порошков при меньшей температуре связано с пониженной молекулярной массой в них лигнина, который в процессе обработки исходного сырья раствором $TiCl_4$ наряду с целлюлозой принимал активное участие в реакции деструкции.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы УрО РАН, проект № 15-21-3-11.

Список литературы

1. Martins G.A., Pereira P.H.F., Mulinari D.R. Chemical modification of palm surface with zirconium oxychloride // *BioResources*. 2013. V. 8. №. 4. P. 6373–6372.
2. Maschio L.J., Pereira P.H.F., Pinto da Silva M.L.C. Preparation and characterization of cellulose/hydrous niobium oxide hybrid // *Carbohydrate Polymers*. 2012. V. 89. P. 992–996.
3. Bagheri M., Rabieh S. Preparation and characterization of cellulose-ZnO nanocomposite based on ionic liquid ($[C_4mim]Cl$) // *Cellulose*. 2013. V. 20. P. 699–705.
4. Павлова С.-С.А., Журавлева И.В., Толчинский Ю.И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений (Методы аналитической химии). М.: Химия, 1983. 120 с.

ДЕГИДРАТАЦИЯ 2,3-СЕКО-ОЛЕАНАНОВЫХ СПИРТОВ

Коньшева А.В., Толмачева И.А., Гришко В.В.

ФГБУН Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь

E-mail: Pereslavceva89@mail.ru

Ранее нами разработан метод получения 3-метилзамещенных диастереомерных 2,3-секо-олеанановых спиртов **6a,b** и на их основе синтезирован соответствующий метилкетон **5**, эффективно ингибирующий репликацию ВИЧ-1 (EC_{50} 7.2 мкг/мл) [1]. В настоящей работе предложен альтернативный метод синтеза биоактивного метилкетона **5**, стереоселективным

восстановлением которого получено 3(R)-гидроксипроизводное **6a** (схема). В ходе эксперимента подобраны условия дегидратации спиртов **6 a,b**. Выявлено, что применение в качестве дегидратирующего агента SOCl_2 приводит к образованию смеси продуктов **7,8** в соотношении 7:3, тогда как при использовании POCl_3 [2] или смеси $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CH}_3\text{COOH}$ [3] регистрируется селективное образование соединений **7** или **8** соответственно.

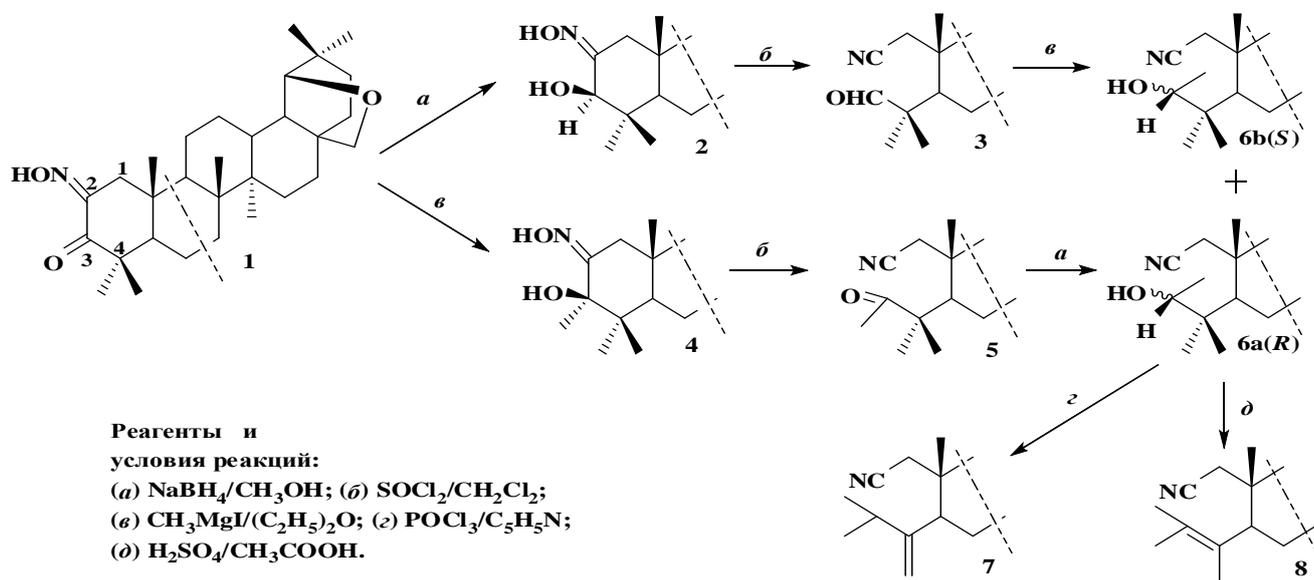


Схема.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 16-13-10245.

Список литературы

1. Pereslavl'tseva A.V. Synthesis of A-pentacyclic α,β -alkenenitriles / A.V. Pereslavl'tseva, I.A. Tolmacheva, P.A. Slepukhin, O.S. El'tsov, I.I. Kucherov, V.F. Eremin, V.V. Grishko // Chem. Nat. Comp. 2014. V. 49. № 6. P. 203 – 211.
2. Bose S. N. Preparation and molecular rearrangement of $2\alpha,3\alpha$ -epoxy lupan-1-one catalysed by boron trifluoride and by ultraviolet irradiation / S. N. Bose, S. K. Chanda // Indian J. Chem. 2001. V. 40B. № 6. P. 510 – 514.
3. Титце Л. Препаративная органическая химия: Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории / Л. Титце, Т. Айхер. М.: Мир, 2004. 704 с.

НОВЫЕ НЕФТЕСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Курланова С.В., Маркин В.И., Колосов П.В.

Алтайский государственный университет, г. Барнаул

e-mail: markin@chem.asu.ru

Проблема очистки поверхностных вод от загрязнений нефтепродуктами в настоящее время стоит очень остро. В мире ежегодно происходят тысячи мелких и крупных происшествий, связанных с разливами нефти при ее транспортировке или нефтедобыче. Поэтому задача разработки новых эффективных и дешевых сорбирующих материалов, обладающих высокими нефтеемкостными свойствами, является весьма актуальной.

На кафедре органической химии Алтайского государственного университета разработаны суспензионный и твердофазный методы карбоксиметилирования растительного сырья без предварительного разделения его на отдельные компоненты в полимерные композиции, обладающие комплексом полезных свойств [1, 2]. Также установлено, что карбоксиметилированное растительное сырье может быть использовано в качестве сорбентов тяжелых металлов [3].

Цель настоящей работы – исследовать сорбционную емкость карбоксиметилированной древесины сосны по отношению к нефти.

Древесину сосны карбоксиметилировали суспензионным способом [4]. Продукты карбоксиметилирования исследовали на нефтеемкость в соответствии с методикой приведенной в [5].

Свойства продуктов карбоксиметилирования древесины сосны, полученной в различных условиях суспензионным способом, представлены в таблице.

Как следует из данных представленных в таблице, при увеличении температуры и продолжительности стадий предварительной обработки гидроксидом натрия и последующем карбоксиметилировании содержание карбоксиметильных групп возрастает (от 10,4 до 20,6%). Растворимость в воде данных образцов изменяется в интервале 39–83 %. Отдельно следует остановиться на образце, полученном в реакторе РВПЭ-0.2. Данный препарат получен в специализированном реакторе объемом 200 л, предназначенном для масштабирования производства. Содержание карбоксиметильных групп у данного образца несколько выше (22,1 %), чем у полученного в аналогичных условиях в колбе (20,6 %), а растворимость в воде данного препарата больше на 23 %. Видимо, это связано с инертностью реактора (невозможно быстро охладить большую реакционную массу).

Свойства продуктов карбоксиметилирования древесины сосны и их нефтеемкость (НЕ)

Стадия щелочной обработки		Стадия карбоксиметилирования		КМГ, %	Выход, %	Растворимость в воде, %	НЕ, г/г	Удельная поверхность, м ² /кг
Температура, °С	Продолжительность, ч	Температура, °С	Продолжительность, ч					
25	0,5	20	1	10,4	101	39	4,3	6,7
60	2	80	1	14,6	110	53	4,9	7,0
60	0,5	60	0,5	15,7	119	55	5,7	7,2
60	1	60	1	20,6	120	60	6,6	7,9
60	1	60	1	22,1*	–	83	1,8*	–
							3,9**	

Примечания. НЕ – нефтеемкость, 1 г нефти / 1 г сорбента; «–» – нет данных;

* карбоксиметилированная древесина, полученная в реакторе РВПЭ-0.2 (ООО «ЮВС», Обнинск);

** – исходная древесина сосны.

Как следует из данных, представленных в таблице продукты карбоксиметилирования древесины сосны, полученные в различных условиях, обладают сравнимой нефтеемкостью. Причем образец, содержащий большее количество карбоксиметильных групп, имеет более высокую нефтеемкость. Сравнение продуктов карбоксиметилирования с исходной древесиной сосны показывает, что карбоксиметилирование приводит к увеличению нефтеемкости. Сорбцию нефти и нефтепродуктов древесиной (или ее компонентами), а также продуктами ее модифицирования, следует рассматривать как поглощение пористым полимерным сорбентом сорбата (нефти и нефтепродуктов). Несмотря на то, что при карбоксиметилировании основных компонентов растительного сырья в состав продукта вводятся дополнительные полярные (карбоксиметильные) группировки, нефтеемкость образцов повышается. Можно сделать предположение, что наличие полярных групп приводит к увеличению свободного пространства в клеточной стенке, за счет взаимного отталкивания между введенными карбоксиметильными и гидроксильными группами основных структурных компонентов растительного сырья, что способствует увеличению нефтеемкости материалов практически в 1,5 раза. Следует также отметить, что сорбент после впитывания нефти остается на поверхности воды и не опускается на дно, что позволяет собирать его практически без потерь.

Таким образом, получены карбоксиметилированные производные из древесины сосны с содержанием карбоксиметильных групп 10,4–20,6 %, обладающие нефтеемкостью 4,3–6,6 г/г, что превышает нефтеемкость исходной древесины сосны почти в 1,5 раза, что позволяет рекомендовать их в качестве потенциальных нефтесорбентов.

Список литературы

1. Маркин В.И., Галочкин А.И., Базарнова Н.Г., Крестьянникова Н.С. Карбоксиметилирование биомассы надземной части тростника в условиях механической активации без растворителя // *Химия в интересах устойчивого развития*. 1997. Т. 5. №5. С. 523–528.
2. Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Галочкин А.И. Изучение влияния предобработки на карбоксиметилирование древесины березы в среде изопропилового спирта // *Пластические массы*. 1998. № 7. С. 31–34.
3. Колосов П.В., Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Юсупов В.Р., Генералова Е.Н. Свойства продуктов карбоксиметилирования, полученных из древесины сосны, модифицированной раствором формальдегида в щелочной среде // *Химия растительного сырья*. 2009. № 3. С. 39–42.
4. Патент 2130947 (RU). Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / А.И. Галочкин, В.И. Маркин, Н.Г. Базарнова, Н.В. Заставенко, Н.С. Крестьянникова. 1999.
5. Чухарева Н.В., Шишмина Л.В., Маслов С.Г. Определение нефтеемкости торфов томской области // *Химия растительного сырья*. 2013. № 2. С. 227–235.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРПЕНОИДНОМАЛЕИНОВЫХ АДДУКТОВ ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Латышевич И. А.¹, Прокопчук Н. Р.², Ключев А. Ю.¹, Козлов Н. Г.¹

¹*Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, г. Минск*

²*Белорусский государственный технологический университет, г. Минск*

E-mail: irka-ideal@rambler.ru

В электротехнической промышленности для защиты изделий из электротехнической меди: покрытий медных проволок монтажных проводов (эмальпровода), печатных плат, электротехнических контактов, а также в заливочных компаундах (применяемых в трансформаторах) и т.д., применяются импортные дорогостоящие термоотверждаемые поли-

эфирные, полиамидные и полиимидные лаки или их смеси. В Республике Беларусь основными потребителями таких лаков являются ОАО «Гомелькабель» и ОАО «Атлант» (г. Барановичи). Так как в Беларуси электроизоляционные лаки не производятся, хотя они являются экспортоориентированными, то исследования, посвященные разработке новых термоотверждаемых лаков с улучшенными эксплуатационными свойствами и организация их производства, весьма актуальны.

Благодаря ценным свойствам: низкой усадке при отверждении, высокой адгезии к различным материалам, химической стойкости, хорошим физико-механическим и отличным диэлектрическим свойствам, эпоксидные смолы (ЭС) и материалы на их основе находят широкое применение в различных областях народного хозяйства [1].

Одним из наиболее важных направлений применения ЭС является получение на их основе лаковых покрытий, используемых в различных отраслях промышленности и, в частности, электротехнической.

Несмотря на то, что в научной литературе недостаточно данных о применении терпеноидных продуктов [канифоли, таллового пека, канифольномалеиновых аддуктов (КМА), терпеномалеинового аддукта (ТМА) и канифольнофумарового аддукта (КФА)] для отверждения ЭС, благодаря своим разнообразным ценным пленкообразующим и физико-химическим свойствам, они могут быть с успехом использованы при разработке новых рецептур термоотверждаемых композиций.

В зависимости от применяемых ЭС и отвердителей можно получать термоотверждаемые покрытия с широким диапазоном физико-механических, электрофизических и адгезионных свойств.

На наш взгляд, для этих целей наиболее перспективными являются смолы ТМС (или аддукты ТМА).

Доступность, высокая реакционная способность (наличие ангидридных групп), низкая летучесть, хорошие пленкообразующие свойства, повышенные диэлектрические свойства, растворимость во многих органических растворителях, совместимость с ЭС, хорошая адгезия ко многим материалам, высокая термостойкость делают смолы ТМС весьма перспективными для использования в термоотверждаемых композициях.

Смолы ТМС представляют собой сплав моно- и диаддуктов терпеновых углеводов скипидара с МА.

Так, авторами [2, 3] предложены композиции с использованием немодифицированного аддукта ТМА. Композиции при термоотверждении давали лаки,

которые обладали низкими: твердостью, диэлектрическими свойствами, адгезией к металлам и механической прочностью.

С целью устранения указанных недостатков авторами [4, 5] были проведены исследования и разработаны рецептуры термоотверждаемых композиций с использованием модифицированных смол ТМС (МТМС).

Изучались эксплуатационные свойства лаковых покрытий нанесенных на медную проволоку диаметром 0,5 мм, в интервале эмалирования 430/470°C, скорость эмалирования 20 м/мин, толщина покрытия 0,04 мм.

Лаки, полученные с использованием МТМС, по эксплуатационным свойствам превышают аналогичные характеристики лаков, полученных с использованием исходной ТМС. Лак ЛА-6, полученный с использованием ТМС с оптимальной глубиной химического модифицирования 1,5 мас.% ZnO, обладает высокими пробивным напряжением $U_{пр}$ 4,0 кВ и механической прочностью σ 60 усл.ед.

Лак ЛА-6Г, полученный с использованием ТМС с оптимальной глубиной химического модифицирования 3,0 мас.% ацетата цинка и 4,0 мас.% глицерина, обладает наиболее высокими $U_{пр}$ 6,1 кВ и σ 100 усл.ед.

Как показали испытания, по основным показателям лаки ЛА-6 и ЛА-6Г значительно превосходят требования ГОСТ 21428-75.

Поэтому очевидно, что важным направлением исследований является изучение влияния химического модифицирования смол ТМС на эксплуатационные свойства разрабатываемых термоотверждаемых композиций.

Также следует отметить, что актуальными являются исследования влияния эпоксидных смол различной молекулярной массы и содержания функциональных гидроксильных групп на эксплуатационные свойства термоотверждаемых композиций.

Наличие в Республике Беларусь достаточной сырьевой базы (отечественного возобновляемого терпеноидного сырья) для производства канифоли и скипидара, а также возможности их переработки во вторичные продукты на ОАО «Лесохимик» и других предприятиях химического профиля делают актуальными исследования по созданию новых эффективных терпеноидных продуктов и термоотверждаемых композиций на их основе.

Работа выполнена по заданию 6.15 ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Полимерные материалы и технологии».

Список литературы

1. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.: Химия, 1966. 768 с.
2. Matynia T. Аддукты Дильса-Альдера в качестве отвердителей эпоксидных смол // J. Appl. Polym. Sci. 1980. V. 25. № 1. P. 1–13.
3. Matynia T. Аддукты Дильса-Альдера терпеновых углеводородов в качестве продуктов для синтеза отверждающих агентов и эпоксидных смол // Polimery. 1980. V. 25. № 6–7. P. 227–230.
4. Композиция для антикоррозионного покрытия : пат. 2017771 РФ, МКИ С 09 D 5/08, С 09 D 163/02, С 09 D 155:04 / Р.Г. Шляшинский, А.Ю. Ключев, А.Е. Израилев, Д.И. Белый, А.Я. Валендо, В.С. Солдатов, А.И. Титов, А.А. Эрдман, С.С. Пуят, Р.И. Зеленина, Ю.П. Ключев, А.В. Андрианов, И.В. Антонец ; заявитель Институт физико-органической химии АН БССР, Уренский лесохимический завод. № 4954424/05 ; заявл. 29.04.91 ; опубл. 15.08.94 // Офиц. бюл. / Комитет РФ по патентам и тов. знакам. 1994. № 15. С. 79.
5. Композиция для антикоррозионного покрытия : пат. 1103 Респ. Беларусь, МКИ5 С 09 D 163/02, С 09 D 5/08, (С 09 D 163/02, 153:04) / Р.Г. Шляшинский, А.Ю. Ключев, И.В. Турчанинова, А.А. Эрдман, А.С. Стромский, А.И. Титов, А.Е. Израилев, С.С. Пуят, Д.И. Белый, Р.И. Зеленина ; заявитель Химико-технологический центр АН Беларуси. № 1852 А ; заявл. 31.03.94 ; опубл. 14.03.96 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 1996. № 1. С. 124.

ИОННЫЕ КОНЬЮГАТЫ МОНОСУКЦИНАТА ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА С ПРОТИВОВИРУСНЫМИ АГЕНТАМИ – АМАНТАДИНОМ И РИМАНТАДИНОМ

Мамонтова Н.В., Черняк Е.И., Морозов С.В., Григорьев И.А.

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г.Новосибирск

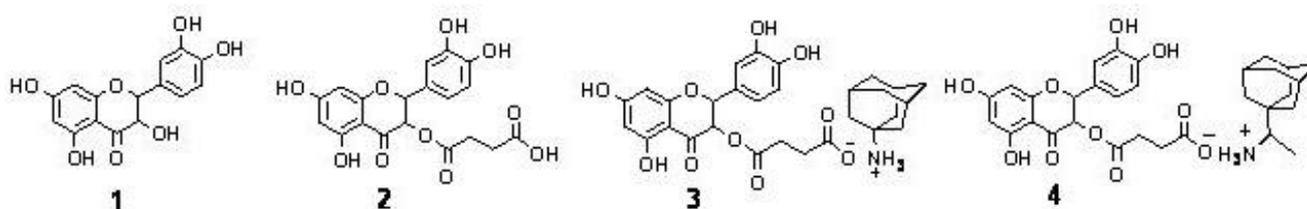
kosheleva@nioch.nsc.ru

Природный флавоноид дигидрокверцетин (ДКВ), получаемый из древесины *Larix Sibirica* и обладающий гепатопротекторными, противовоспалительными, иммуномодулирующими свойствами и низкой токсичностью, является перспективной антиоксидантной платформой для направленной химической модификации с целью синтеза новых гибридных полифункциональных фармакологически активных веществ. Недостатком ДКВ и его производных является их низкая растворимость в воде. Известно, что увеличения

растворимости и биодоступности биологически активных соединений можно достичь путем получения солей.

Целью работы является синтез на основе моносукцината ДКВ (**2**) ионных конъюгатов с такими физиологически активными аминами, как амантадин и римантадин, являющихся известными противовирусными препаратами, определение их растворимости в воде и антиоксидантной активности.

Моносукцинат ДКВ (**2**) получен при ацилировании ДКВ (**1**) янтарным ангидридом.



При взаимодействии **2** с амантадином и римантадином в EtOAc получены аммониевые соли **3** и **4**, строение которых подтверждено методами масс-спектрометрии, ИК, УФ- и ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии. Растворимость в воде полученных ионных конъюгатов **3** и **4** в ~50 раз выше, чем исходного ДКВ. Методом спектрофотометрии с использованием стабильного радикала DPPH установлено, что антиоксидантная активность аммониевых солей **3** и **4** сопоставима с таковой для исходного ДКВ.

Таким образом, нами впервые синтезированы ионные конъюгаты моносукцината дигидрокверцетина с амантадином и римантадином, обладающие высокой растворимостью и антиоксидантной активностью, которые перспективны для разработки полифункциональных водорастворимых лекарственных препаратов.

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОТЕРПЕНОВЫХ СУЛЬФИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОСТАТОК L-СЕРИНА

Мелехин А.К., Судариков Д.В.

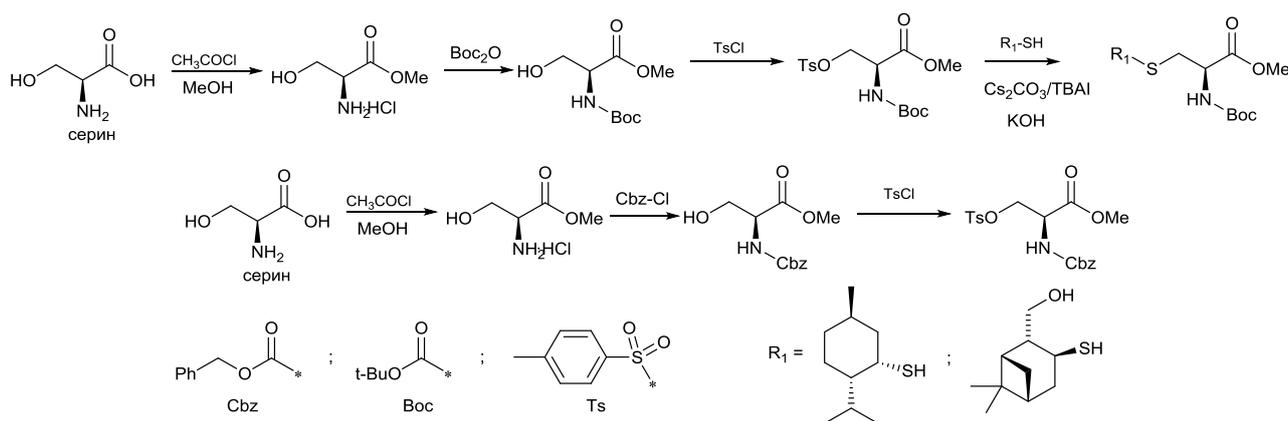
Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

e-mail: melekhin-ak@chemi.komisc.ru

S-Арил цистеины являются полезными промежуточными продуктами в синтезе разнообразных биологически активных соединений [1]. Так же производные хиральных S-арил-L-цистеины используются при лечении вируса иммунодефицита человека (ВИЧ) [2]. Кроме того, было показано, что введение компактного липофильного терпенового фрагмента в структуру известных биологически активных соединений в некоторых случаях усиливает

биологическую активность или приводит к ее новым видам [3]. Таким образом, сочетание в одной молекуле нескольких фармакофорных фрагментов – терпенового скелета, серосодержащей функции (сульфидной, сульфоксидной), amino- и карбоксильной групп – является актуальной задачей.

В данной работе мы описываем метод синтеза терпеновых тиолов с получением новых монотерпеновых сульфидов, содержащих остаток *L*-аминокислоты серина и монотерпеновых тиолов. Предварительно была произведена защита карбоксильной группы с образованием соответствующего метилового эфира, а после была защищена amino группа с помощью ди-*трет*-бутил карбоната (Boc₂O) и бензилхлорформата (Cbz-Cl).



На следующем этапе работы мы из метилового эфира *N*-*трет*-бутоксикарбонил-*L*-серина и метилового эфира бензилоксикарбонил *L*-серина получили соответствующие тозилаты с выходами 64 % и 76 % соответственно. После этого был проведен синтез сульфидов по известной методике [4] на основе терпеновых тиолов пинановой и ментановой структур и *L*-серина.

В результате работы были получены новые соединения, содержащие остаток *L*-аминокислоты серина и монотерпеновых тиолов. Их структура и состав были подтверждены методами ЯМР ¹H, ¹³C, ИК-спектроскопии.

Список литературы

1. Brown J.D., et al. Process for S-Aryl cysteine. // *Patent EP 1236715 A2*, 2002.
2. Kaldor S.W., et al. A Potent, Orally Bioavailable Inhibitor of HIV-1 Protease // *Journal of Medicinal Chemistry*. 1997. V. 40. P. 3979-3985.
3. Duclos R.I., Lu D., Guo J., Makriyannis A. Synthesis and characterization of 2-substituted bornane pharmacophores for novel cannabinergic ligands // *Tetrahedron Letters*. 2008. Vol. 49. P. 5587.

4. Salvatore R.N., Smith R.A., Nischwitz A.K., Gavinb T. A mild and highly convenient chemoselective alkylation of thiols using Cs₂CO₃-TBAI // *Tetrahedron Letters*. 2005. Vol. 46. P. 8931-8935

**РАВНОВЕСИЕ СОРБЦИИ ТРИТЕРПЕНОВОГО САПОНИНА –
ПРОИЗВОДНОГО ОЛЕАНОЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА
ПОЛИМЕРНОМ СОРБЕНТЕ MN-200**

Мироненко Н.В., Смусева С.О., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф.

Воронежский государственный университет, г. Воронеж

e-mail: natashamir@yandex.ru

Работы по сорбции тритерпеновых сапонинов ионогенными сорбентами показали значительный вклад в общую величину сорбции необменного поглощения. Сложная пространственная структура молекул сапонинов, наличие гидрофильных и гидрофобных составляющих, а также выраженная поверхностная активность предполагают специфические взаимодействия сапонины с сорбентом, а также образование дополнительных связей «сорбат-сорбат» в фазе полимера [1]. В связи с этим представляется интересным изучить необменную сорбцию сапонины в равновесных условиях.

Для снятия изотерм сорбции сапонины использовали метод ограниченного объема. Навеску сорбента массой $1,0 \pm 0,0002$ г заливали в конической колбе с притертой крышкой 100 мл раствора сапонины с концентрациями 0,1 – 40 мг/мл. Контакт осуществляли в режиме перемешивания. На анализ отбирали по 10,00 см³ раствора через определенный промежуток времени от момента начала опыта (2 ч.) при постоянной температуре 25°C. Отобранные аликвоты анализировали на содержание сапонины спектрофотометрически.

Количество сорбированного сапонины по ионному механизму не превышает 0,02 ммоль/г (максимально при $C=40$ ммоль/дм³). Анализ растворов сапонины после сорбции на содержание противоионов (Cl⁻) показал, что общее количество вытесненных противоионов составляет десятые процента от емкости смолы (7 ммоль/г), следовательно, вклад ионообменного закрепления сапонины незначителен.

При изучении необменного поглощения сапонины необходимо учитывать, что сапонин является мицеллообразующим веществом, и при рассмотрении его сорбции возможны взаимодействия молекул и устойчивых ассоциатов с фазой сорбента, а также конкуренция процессов ассоциации на поверхности сорбента и в растворе. Результаты экспериментальных

данных приведены на рис.1 (а,б). Как видно из рис.1а полученная изотерма сорбции сапони́на в интервале концентраций $0 \div 1$ ммоль/дм³ имеет выпуклый вид на начальном участке, далее следует точка перегиба с минимумом и ее дальнейшее возрастание.

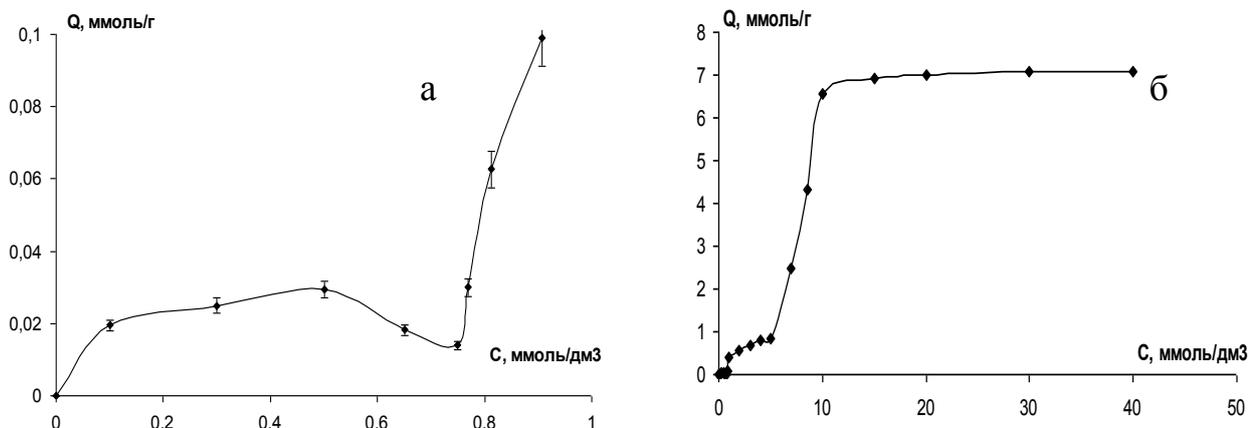


Рис.1. Изотерма обменной сорбции сапони́на сорбентом MN-200 в равновесных условиях (а - $C=0,1 - 40$ ммоль/дм³, б - $C=0,1 - 1$ ммоль/дм³).

Такого типа изотермы получают при адсорбции соединений, которые находятся в растворе в виде ассоциатов (мицеллы ПАВ). Нетрудно заметить, что точка минимума наблюдается при концентрациях, соответствующих диапазону ККМ ($0,6 - 0,8$ ммоль/дм³), и возникновение ее сопряжено с резким изменением равновесия «молекула-мицелла» в растворе сапони́на и образованием ассоциатов, затрудняющих сорбцию свободных молекул [2 – 3]. Уменьшение количества сорбированного сапони́на, т.е. появление минимума на изотерме также возможно вследствие конкуренции процессов ассоциации сапони́на на поверхности ионита и в равновесном растворе. В области низких концентраций сорбция протекает за счет электростатического взаимодействия (величина сорбции соответствующей ионному обмену по рис. $Q=0,02$ ммоль/г) с функциональными группами сорбента как на поверхности сорбента, так и в приповерхностном слое за счет проникновения в поры.

Из рис.1б видно, что повышение концентрации ($C=1 \div 5$ ммоль/дм³) сапони́на приводит к увеличению количества сорбированных молекул за счет взаимодействия мицелл или свободных молекул сапони́на с матрицей сорбента и дополнительной ассоциации в адсорбционном слое. При дальнейшем увеличении концентрации раствора до 10 ммоль/ дм³ сорбция возрастает за счет образования новых адсорбционных центров и происходит образование полимолекулярного слоя. Третий перегиб на изотерме при содержании сапони́на в растворе свыше 10 ммоль/ дм³ обусловлен формированием адсорбционного слоя за счет структурной перегруппировки молекул в фазе сорбента.

Список литературы

1. Равновесие в системе «тритерпеновый сапонин – полимерный сорбент MN-200» / Н.В. Мироненко, Т.А. Брежнева, В.Ф. Селеменев, Е.В. Ворфоломеева // Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ-2011): сб. материалов XIII Междунар. конф. (16 – 22 окт. 2011 г.). Воронеж, 2011. С. 41 – 43 .
2. Сорбционные и гидратационные взаимодействия в системе сапонин-неионогенный сорбент/ Т.А. Брежнева, В.Ф. Селеменев, Е.Ф. Сафонова, И.А. Михина, А.И. Сливкин // Журнал физической химии. 2001. Т.71. №12. С.2217 – 2221
3. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТРИТЕРПЕНОВОГО САПОНИНА – ПРОИЗВОДНОГО ОЛЕАНОЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ПРИРОДНЫМ БИОПОЛИМЕРОМ – ХИТОЗАНОМ

Мироненко Н.В., Смушева С.О., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф.

Воронежский государственный университет, г. Воронеж

e-mail: natashamir@yandex.ru

В последние десятилетия все возрастающий интерес вызывают природные биополимеры (матрицы) с закрепленными биологически активными соединениями. Ярким примером являются макромолекулы хитозана с гликозидами тритерпенового ряда. Полученные в работах [1, 2] экспериментальные результаты свидетельствуют о сложном механизме структурообразования в системе «сапонин-хитозан», представляющей собой многостадийный процесс, зависящий от многих факторов. Основы таких взаимодействий на молекулярном уровне изучены недостаточно. В настоящее время компьютерное моделирование является одним из физико-химических методов исследования, позволяющих получить данные, необходимые для установления механизмов сложных органических реакций.

Квантовохимический расчет оптимальных геометрических и энергетических параметров проводили в программе Gaussian 03 рекомендуемым для органических соединений [3] методом Хартли-Фока в базисе 3-21G, рекомендуемым для моделирования

тритерпеновых сапонинов [4]. В качестве модели макромолекулы хитозана использовали олигомерную цепочку, состоящую из шести гликозидных остатков 2-амино-2-дегидрокси-β, D-глюкопиранозы, соединенных между собой β-1,4-гликозидными связями. Тритерпеновый сапонин был представлен единичной молекулой – монодесмозидом с цепочкой сахаров, состоящей из трех углеводных остатков.

Рассмотренные в [2] ионно-молекулярные формы сорбента и сорбата позволили предложить, что одним из способов удерживания сапонины на хитозане являются ионно-координационные взаимодействия между положительно заряженной протонированной аминогруппой хитозана и карбоанионом глюкуроновой кислоты. Одной из задач компьютерного моделирования структур «сапонин – хитозан» являлась количественная оценка их электростатического взаимодействия и влияния структуры боковых фрагментов молекулы на ее величину.

Энергию электростатического взаимодействия соответствующих ионов рассчитывали по формуле:

$$E_{эл} = \frac{z_i z_f e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_s} = k \frac{z_i z_f}{r_s} ,$$

где z_i, z_f – заряды фиксированного иона и противоиона; e – заряд электрона, равный $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл; ϵ – диэлектрическая проницаемость среды; r_s – расстояние между ионами, м. Значение энергии электростатического взаимодействия сапонины с хитозаном составило 5,3 кДж/моль.

Образующиеся Н-связи между углеводами хитозана и сапонины приводят к «раскрытию» спиралевидной структуры хитозана, изменению его конфигурации, ослаблению внутримолекулярных Н-связей и, как следствие, возникновению относительно слабых сил электростатической природы с карбоксильной группой сапонины. Кольца агликона сапонины – олеаноловой кислоты формируют дисперсионную связь (симметричное расположение кресловидных конформаций) с циклами пираноз второй цепочки хитозана и Н-связь за счет атомов кислорода карбоксильной группы и атомом азота аминогруппы (2,71, 2,97 Å) (рис.1). Внутримолекулярная Н-связь в хитозане при этом не разрушается, вторая цепочка сохраняет свою конфигурацию. Таким образом, комплекс «хитозан – сапонин» представляет собой макромолекулу с хитозановыми цепочками различной геометрии и конфигурации, при которой часть сапонины закреплена посредством образования Н-связей и электростатического взаимодействия, а остальная часть – посредством преимущественно гидрофобных сил дисперсионного характера и водородных связей.

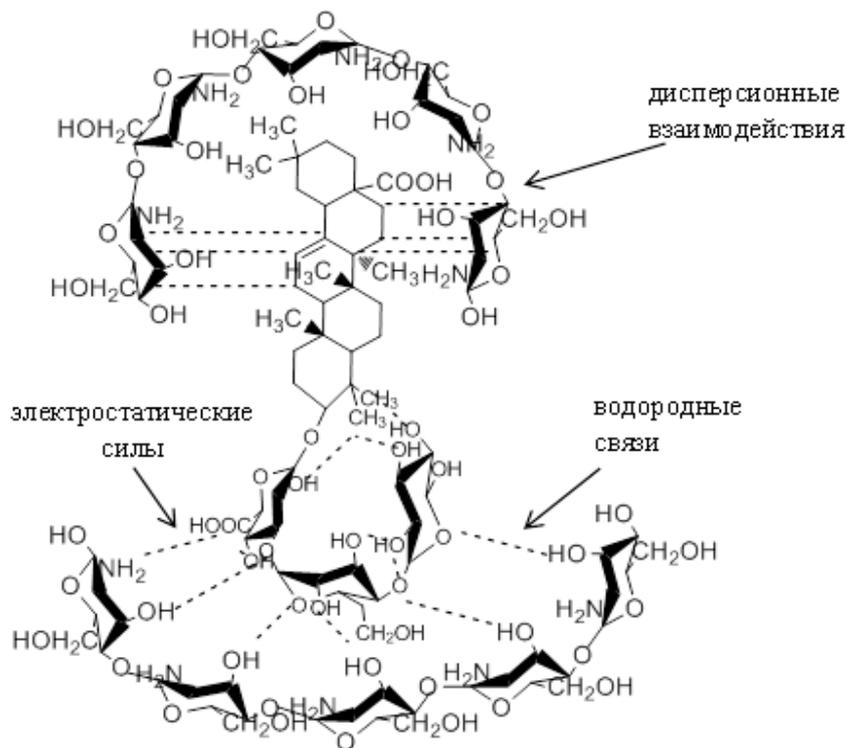


Рис.1 Схематическое изображение структуры «хитозан-сапонин»

Список литературы

1. Сорбционные взаимодействия в системе «сапонин *Quillaja Saponaria Molina*-хитозан» / Н.В. Мироненко, Т.А. Брежнева, И.В. Шкутина, В.Ф. Селеменев // Сорбционные и хроматографические процессы. Воронеж, 2015. Т. 15, вып. 1. С. 74 – 84
2. Мироненко Н.В., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф. Исследование механизма сорбции сапонины *Quillaja Saponaria molina* на хитозане // Теория и практика хроматографии : Всероссийская конференция с международным участием, посвященная памяти проф. М.С. Вигдергауза: тезисы докладов. Самара, 2015. С. 179 .
3. Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П. Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. М.: Наука, 1989. 104 с.
4. Квантово-химический подход к обоснованию механизма сорбции тритерпенового сапонины высокоосновным анионообменником АВ-17-2П в хлор-форме / Н.В. Мироненко, Т.А. Брежнева, Е.В. Бутырская, В.Ф. Селеменев // Журнал общей химии. 2012 . Т. 82. вып. 9. С. 1505 – 1510.

СИНТЕЗ ТИОГЛИКОЗИДОВ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ФРАГМЕНТАМИ

ХИНАЗОЛИНОВОГО ТИПА

Пестова С.В., Измestьев Е.С.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

pestova-sv@chemi.komisc.ru

Природные и полусинтетические тиогликозиды обладают широким спектром биологической активности: противовирусной [1,2], противоопухолевой, противовоспалительной и антикоагуляционной [3]. В большинстве случаев клеточная стенка бактерий является гидрофобной и обладает природной устойчивостью к широкому спектру антимикробных агентов. Введение в структуру азотсодержащих гетероциклов моносахарида позволяет повысить растворимость получаемого конъюгата в водных средах за счет углеводных остатков, а наличие атома серы в структуре может делать полученные субстанции удобными для селективного синтеза лекарственных препаратов против ряда микобактерий [4].

В данной работе осуществлен синтез азотсодержащих гетероциклических сульфидов с бензоилглюкопиранозными фрагментами **5** (схема). В качестве исходных субстратов использовали α -D-2,3,4,6-тетрабензоилглюкопиранозилбромид **3** и гетероциклические тиолы хиनाзолинового типа **4(A-D)**. Бромид **3** получен из α -пербензоилглюкопиранозы **2** по реакции с HBr-AcOH. Замещение бензоильной группы на атом брома протекает с сохранением конфигурации аномерного атома углерода, о чем свидетельствует маленькая величина J_{H1-H2} (3.7 Гц).

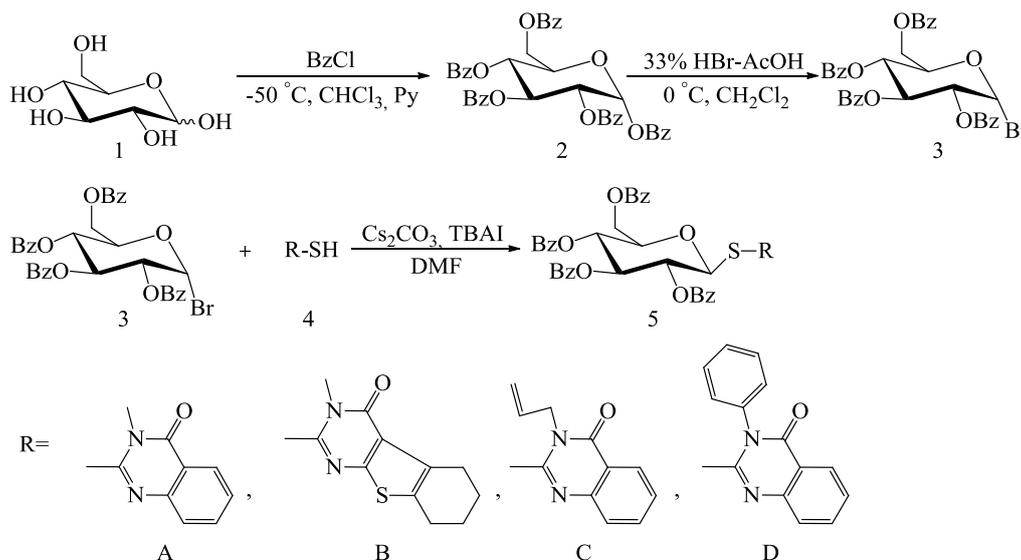


Схема 1.

Синтезы сульфидов **5** проводили кипячением гетероциклических тиолов **4** с бромидом бензоилглюкопиранозы **3** в ДМФА с использованием каталитической системы $\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{Bu}_4\text{N}^+\Gamma$. Образование сульфидов протекает с обращением конфигурации аномерного центра моносахарида с α на β , о чем говорит увеличение $J_{\text{H-2H}}$ до 10.8 Гц. Выходы сульфидов достигали 72 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Мой первый грант № 16-33-00771).

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования (ЦКП) «Химия» Института химии Коми, НЦ УрО РАН.

Список литературы

1. Nicolaou K.C., Dai W.-M. Chemistry and Biology of the Eneidyne Anticancer Antibiotics // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1991. V. 30. P. 1387 – 1416.
2. Wiczak Z.J. Thio sugars: biological relevance as potential new therapeutics // *Curr. Med. Chem.* 1999. V. 6. P. 165 – 178.
3. Aversa M.C., Barattucci A.A., Bonaccorsi P. Glycosulfoxides in carbohydrate chemistry // *Tetrahedron.* 2008. V. 64. P. 7659 – 7683.
4. De Almeida M. V., Cardoso S. H., De Assis J. V., De Souza M. V. N. Synthesis of 2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptobenzimidazole derivatives condensed with carbohydrates as a potential antimicrobial agents // *J. of Sulfur Chem.* 2007. V. 28. P. 17 – 22.

БИОДЕСТРУКЦИЯ ЛИГНИНА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БАЗИДАЛЬНОГО ГРИБА *PLEUROTUS OSTREATUS*

Плешкова О.Г., Неведина Н.В., Теплякова Т.В., Щербаков Д.Н.

Алтайский государственный университет, г. Барнаул

[*plolga93@mail.ru](mailto:plolga93@mail.ru)

Технологии переработки лигноцеллюлозного сырья несовершенны, требуют больших материальных затрат и наносят вред окружающей среде. Лигнин – сложное полимерное соединение ароматической природы, который содержится практически во всех жизненных формах растений. Присутствие лигнина в сырье зачастую осложняет его использование, особенно в сельском хозяйстве. Однако в природе существуют микроорганизмы, способные

эффективно утилизировать лигнин [1]. Одной из групп таких организмов являются базидиальные грибы. Существуют технологии переработки растительного сырья, основанные на использовании таких грибов. Комплексное использование съедобных грибов биодеструкторов позволяет получать плодовые тела, а также субстрат, обогащенный полезными веществами, в частности, ферментами: лигниназами, целлюлазами, гемицеллюлазами и т.д. Этот субстрат можно использовать для обогащения кормов крупнорогатого скота с целью повышения его усвояемости. Важным параметром такого субстрата для создания кормовых добавок является степень деструкции трудноусвояемых компонентов – лигнина и кристаллической целлюлозы. Основным источником субстратов для культивирования базидиальных грибов являются древесные и травянистые растения [2]. Россия располагает большими, ежегодно восполняемыми видами лигноцеллюлозного сырья. Это малоценные отходы лесного, сельского хозяйства и перерабатывающей промышленности. Ежегодно образуется огромное количество отходов древесины, соломы зерновых культур, стеблей, шелухи семян, костры лубяных культур. Эти отходы мало используются, сжигаются или гниют в отвалах. Целью работы было изучение влияния съедобных базидиальных грибов на содержание лигнина в растительном сырье.

В работе использовали известный промышленный штамм гриба *Pleurotus ostreatus* штамм НК-35, который был выращен на овсяном отваре агаризованном [3]. В качестве субстратов использовали солому пшеницы, лузгу подсолнечника и древесные опилки осины. Для изучения воздействия *Pleurotus ostreatus* на растительный субстрат было изучено содержание лигнина в субстратах до и после культивирования этого гриба. Химический анализ субстратов проводили с использованием методики определения лигнина с 72 %-ной серной кислотой в модификации Комарова [4].

В результате культивирования *Pleurotus ostreatus* на субстрате в течение 7, 15, 30 дней происходило изменение содержания лигнина (таблица 1).

Таблица 1. Изменение химического состава субстратов до и после обработки грибом *Pleurotus ostreatus*

Время культивирования, дни	Субстрат соломы пшеницы		Субстрат древесных опилок		Субстрат лузги подсолнечника	
	Влажность, %	Содержание лигнина, %	Влажность, %	Содержание лигнина, %	Влажность, %	Содержание лигнина, %
К	5,45	20,2±0,6	6,47	23,5±0,7	7,09	29,6±2,8
П	6,62	19,3±0,3	4,49	25,6±0,2	5,38	31,5±2,3
7	4,65	16,7±1,5	5,07	25,2±4,6	7,67	32,5±1,9
15	5,15	22,7±0,4	5,95	24,8±3,1	6,41	29,6±0,4
30	5,93	19,2±0,8	4,99	21,2±0,5	5,77	31,2±1,9

К – контрольное непастеризованное сырье; П – сырье после пастеризации.

Результаты анализа свидетельствуют, что в процессе биодegradация растительного сырья под воздействием вешенки обыкновенной наибольшее сокращение относительного содержания лигнина наблюдается для древесных опилках осины, с 25,2% до 21,2%. В то же время относительное содержание лигнина в соломе пшеницы и лузге подсолнечника практически не изменяется. Для соломы пшеницы даже наблюдается небольшой рост относительного содержания лигнина. Такие результаты могут быть следствием различной структуры лигонулеводного комплекса сырья, выбранного в качестве субстрата. В соломе пшеницы и лузге подсолнечника лигнин менее доступен для воздействия *Pleurotus ostreatus*, чем в опилках осины.

Список литературы

1. Шлегель Г. Общая микробиология: Пер. с нем. М.: Мир, 1987. 567 с.
2. Тищенко А.Д. Субстраты для культивирования вешенки. Часть I. Характеристика субстратов. М. 1999. 59 с.
3. Практикум по микробиологии: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / А.И. Нетрусов, М.А. Егорова, Л.М. Захарчук и др.; Под ред. А.И. Нетрусова. М.: Издательский центр «Академия», 2005. 608 с.
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.

РОСТОРегулирующие полимерные композиции на основе химически модифицированного растительного сырья

Попова М.С.¹, Маркин В.И.^{1,2}, Катраков И.Б.^{1,2}

¹Алтайский государственный университет, г. Барнаул

²МИП «Экохимия-Универсум», г. Барнаул

e-mail: markin@chem.asu.ru

На кафедре органической химии Алтайского государственного университета получены продукты, обладающие росторегулирующей активностью [1, 2]. На малом инновационном предприятии «Экохимия-Универсум» разработана и внедрена технология производства регулятора роста с условным названием «Эко-СтиМ», который получен из химически модифицированного растительного сырья. Ранее в лабораторных условиях было показано, что препарат «Эко-СтиМ», полученный на основе древесины сосны, лузги

подсолнечника, мякины овса, оказывает ростостимулирующее влияние на активность прорастания и на начальный рост первых двух листочков яровой мягкой. Установлено, что сухие препараты, внесенные вместе с семенами, при обеспечении оптимальной влажности, оказывают наибольший ростостимулирующий эффект (20–66 %) [2].

Проведены испытания ростостимулирующей активности препарата «Эко-СтиМ», при выращивании томатов малообъемным способом на минеральной вате в тепличном хозяйстве ОАО «Индустриальный». В опытной теплице сбор томатов начался на пять дней раньше контрольной. Общее количество томатов, собранных в опытной теплице превысило на 6 %, по сравнению с контролем [1].

Цель настоящей работы – исследовать росторегулирующую активность калиевой соли карбоксиметилированной древесины сосны, полученной с использованием микроволнового излучения (МВИ).

Древесину сосны карбоксиметилировали суспензионным способом с использованием микроволнового излучения [3].

Свойства продуктов карбоксиметилирования древесины сосны, полученной в различных условиях суспензионным способом с использованием микроволнового излучения, представлены в таблице 1. Росторегулирующую способность калиевой соли карбоксиметилированной древесины сосны изучали на примере мягкой яровой пшеницы «Омская-36». Семена пшеницы обрабатывали растворами карбоксиметилированной древесины сосны в виде калиевой соли концентрации 0,0625, 0,125, 0,25, 0,5, 1, 2, 4 % при температуре 25 °С. Через семь дней измеряли всхожесть, количество корней, длину корня, длину стебля. Результаты исследования представлены в таблице 2.

Таблица 1. Изменение содержания карбоксиметильных групп карбоксиметилированной древесины сосны (калиевая соль) в зависимости от мощности микроволнового излучения и продолжительности реакции

№	Обработка КОН		Обработка МХУК		Содержание КМГ, %
	Мощность МВИ, Вт	Продолжительность, сек	Мощность МВИ, Вт	Продолжительность, сек	
1	210	30	210	30	13,2
2	350	20	350	30	21,2
3	700	30	210	30	13,5
4	700	30	350	30	24,6

5	560	20	560	30	24,4
6	700	20	700	30	28,5
7	700	40	700	40	34,1

Таблица 2. Росторегулирующая активность карбоксиметилированной древесины сосны (калиевая соль) по отношению к яровой пшенице «Омская-36»

Образец	Концентрация раствора, %	Количество корней, шт.	Длина корня, см	Длина стебля, см
1	0,25	1	0,5	0,5
	0,125	5	1±0,6	1,3±0,3
	0,0625	6	3,7±0,5	4,5±0,4
7	0,25	–	–	–
	0,125	5	1,9±0,8	3,8±0,3
	0,0625	5	3,0±0,6	6,6±0,5
Контроль		2	0,5±0,3	1,0±0,4

Как следует из данных, представленных в таблице 1, при карбоксиметилировании древесины сосны монохлоруксусной кислотой после предварительной обработки растительного материала гидроксидом калия образуются карбоксиметилпроизводные с содержанием карбоксиметильных групп от 13,2 до 34,1 %. Увеличение мощности МВИ и продолжительности обработки на первой и второй стадиях приводит к повышению содержания карбоксиметильных групп.

Результаты исследования росторегулирующей активности карбоксиметилированной древесины сосны в виде калиевой соли по отношению к мягкой яровой пшенице сорта «Омская-36» свидетельствуют, что при использовании реагента в концентрации раствора 0,5–4 % замечается ростоподавляющий эффект. Однако при использовании растворов с концентрацией реагента 0,0625–0,125 % наблюдается ярко выраженный ростостимулирующий эффект. Использование препарата с содержанием карбоксиметильных групп 34,1 % не приводит к значительному увеличению числа корней и длины самого длинного корня (в рамках статистической погрешности) по сравнению с препаратом с содержанием карбоксиметильных групп 13,2 %, но наблюдается значительное увеличение (почти в два раза) длины стебля.

Ранее было высказано предположение, что ростостимулирующее влияние карбоксиметилпроизводных на основе растительного сырья вызвано наличием

карбоксиметильных производных, образующихся из структурных фрагментов лигнина, сходных по своему строению с известными низкомолекулярными ауксинами [4].

Таким образом, получены карбоксиметилированные производные из древесины сосны в виде калиевой соли с использованием микроволнового излучения с содержанием карбоксиметильных групп 13,2–34,1 %, обладающие ярко выраженной ростостимулирующей активностью по отношению к мягкой яровой пшенице «Омская-36» при концентрации в растворе 0,0625 и 0,125 %.

Список литературы

1. Базарнова Н.Г., Катраков И.Б., Маркин В.И., и др. Росторегулирующие полимерные композиции на основе химически модифицированного растительного сырья для выращивания овощных культур, производимых тепличными технологиями // Вестник алтайской науки. 2013. № 1. С. 39–42.
2. Калюта Е.В., Мальцев М.И., Маркин В.И., и др. Исследование влияния карбоксиметилированного растительного сырья на активность прорастания яровой мягкой пшеницы // Химия растительного сырья. 2013. № 3. С. 249–253.
3. Маркин В.И., Чепрасова М.Ю., Базарнова Н.Г., Фролова Е.О. Получение калиевой соли карбоксиметилированной древесины сосны в условиях микроволнового излучения // Химия растительного сырья. 2013. № 2. С. 69–72.
4. Маркин В.И., Феллер С.В. Карбоксиметилированные фрагменты лигнина, как регуляторы роста растений // Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты: Сборник материалов IX Международного симпозиума. М., 2015. С. 367–371.

УСТАНОВЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ

АЦЕТОКСИАЛЛОБЕТУЛИНА МЕТОДОМ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

Попцов А.И., Лобов А.Н., Хуснутдинова Э.Ф., Казакова О.Б., Спирихин Л.В.

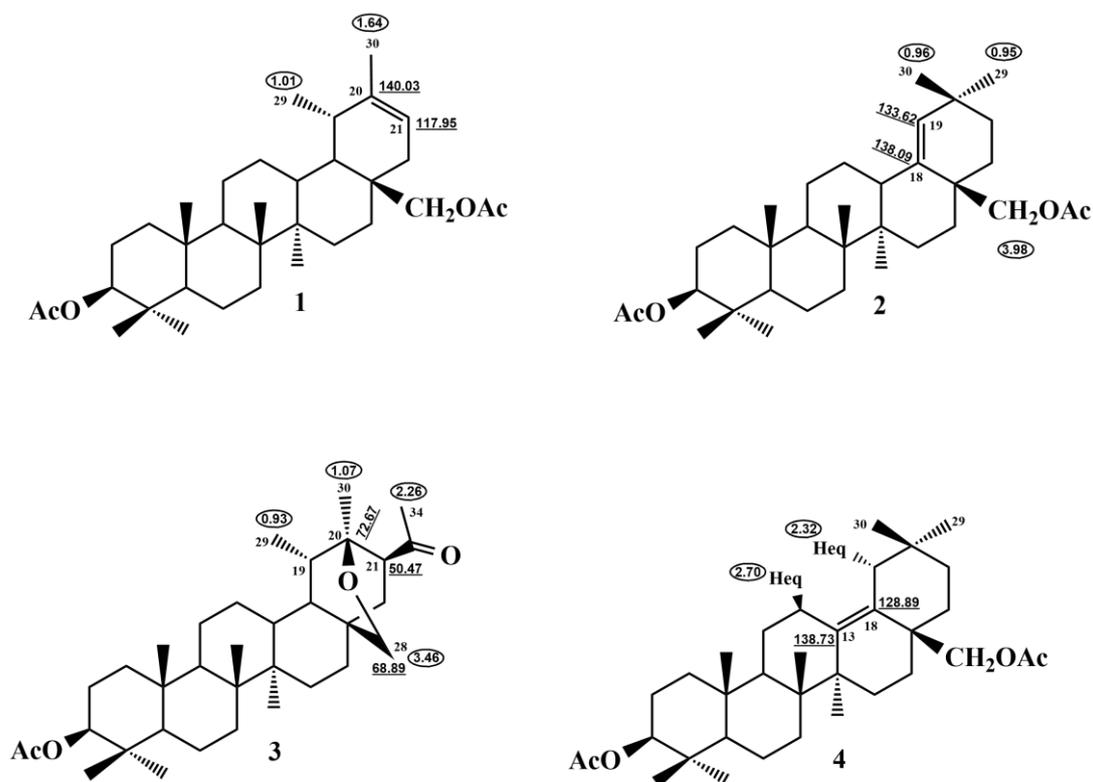
Уфимский институт химии РАН, г. Уфа

susbo77@yandex.ru

Окислительные превращения играют огромную роль в химии тритерпеноидов, в том числе в синтезе важных биологически активных соединений. При этом необходимо отметить важную роль идентификации полициклических метаболитов, в ряде случаев являющихся

продуктами нетривиальных превращений, с использованием современных методов ЯМР-спектроскопии.

Окисление ацетоксиаллобетулина HClO_4 приводило к образованию смеси Е-функционализированных тритерпеноидов **1** – **4**, которые выделены в индивидуальном виде в результате хроматографического разделения [1].



Структура и стереохимия соединений **1**–**4** была установлена с использованием данных спектров ЯМР ^1H и ^{13}C , в том числе двумерных корреляционных методик $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HSQC, $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HMBC, $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ COSY и $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ NOESY. Для соединений **1**–**2** в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C химические сдвиги, связанные с циклами А, В и С, имеют практически одинаковое значение [2]. Основные различия между функциональными группами были обнаружены в цикле Е. Так, для соединения **2** положение двойной связи С18-С19 (δ_{C} 138.09 and 133.62 м.д.) было определено с помощью HMBC корреляций метинового протона Н-13 с углеродными атомами С18 и С19. Дополнительным доказательством служило наличие HMBC кросс-пиков $\text{H}_\beta\text{-28/C18}$ (δ 3.98/138.09 м.д.), $\text{H}_{\text{eq}}\text{-21/C19}$ (δ 1.30/133.62 м.д.), а также метильных протонов $\text{CH}_3\text{-29}$, $\text{CH}_3\text{-30}$ с С19. В двумерных спектрах NOESY наблюдались кросс-пики между протонами Н-13/Н-19, $\text{H}_{\text{eq}}\text{-12/Н-19}$ и $\text{CH}_3\text{-30/Н-19}$.

В спектрах ЯМР ^{13}C соединения **3** были обнаружены сигналы метиленовой группы при δ_{C} 68.89 м.д. и четвертичного углеродного атома при δ_{C} 72.67 м.д., связанные с

кислородным атомом. НМВС корреляции протонов Е-цикла с этими углеродными атомами свидетельствуют о кислородном мостике C20(C28). Положение ацетильной группы при атоме C21 определено благодаря НМВС корреляциям H-19/C21, CH₃-34/C21 and H-21/C33. В спектрах NOESY присутствуют NOE корреляции между H-21 and H_α-18, CH₃-29. Также наблюдается NOESY взаимодействие между протоном H_A-28 (δ_H 3.46 м.д.) и протонами ацетильной группы (δ_H 2.26 м.д.). Это возможно лишь в случае α-положении протона H-21 и β-положении ацетильной группы.

Положение двойной связи C13-C18 в соединении **4** было определено с помощью НМВС корреляций метиленовых протонов H-28 с углеродом C18, а также НМВС кросс-пиками H_{eq}-19/C13 (δ 2.32/138.73 м.д.), H_{eq}-12/C18 (δ 2.70/128.89 м.д.).

Список литературы

1. Khusnutdinova E.F., Medvedeva N.I., Kazakov D.V., Kukovinets O.S., Lobov A.N., Suponitsky K.Yu., Kazakova O. B. An efficient synthesis of moronic and heterobetulonic acids from allobetulin // Tetrahedron Letters. 2016. Vol. 57. Is. 1. P. 148 – 151.
2. Kazakova O.B., Khusnutdinova E.F., Medvedeva N.I., Lobov A.N., Suponitskii K. Yu. Molecular structure of 1,2,6,6,10,16,17-heptamethyl-20-(acetoxymethyl)pentacyclo [12.8.0.02.11.05.10.015.20]docos-17-en-7-yl acetate // J. Struct. Chem. 2012. Vol. 53. Is. 5. P. 954–957.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВОЗДЕЙСТВИЯ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ (МВИ) НА ВЫХОД И СРЕДНЕВЕСОВУЮ МОЛЕКУЛЯРНУЮ МАССУ ХИТОЗАНА, ВЫДЕЛЕННОГО ИЗ РАЧКА GAMMARUS

Прант Д.П.

Алтайский государственный университет, г. Барнаул

di.prant29@mail.ru

Хитозан (поли-(1-4)-2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкоза) – наиболее распространенное и изученное производное хитина. Его получают путём частичного либо полного деацетилирования хитина в жестких условиях раствором щёлочи[1].

Хитозан находит широкое применение в медицине, косметической, пищевой и бумажной промышленности, биотехнологии и экологии, сельском хозяйстве. Его применение в той или иной области обусловлено, прежде всего, уникальным химическим

строением и свойствами: биосовместимостью, нетоксичностью, биodeградируемостью, сорбционностью, которые, в свою очередь, зависят как от источника сырья, так и от способа его получения [2].

В настоящее время основным источником сырья для получения хитозана является панцирь различных ракообразных: крабы, криль, креветки, кальмары, омары, langусты и другое хитинсодержащее сырье (ХСС).

Известно большое количество методов выделения хитозана: химические, физико-химические и биотехнологические[1].

В данной работе хитозан получали из хитина рачка-бокоплава *Gammaus* по методике [3], включающей 4 стадии: депигментацию, деминерализацию, депротенирование и деацетилирование. Выделение хитина из сырья производили химическим методом под воздействием микроволнового излучения (МВИ) в разных условиях (мощность и продолжительность воздействия). Результаты представлены в таблице 1,2.

Для полученных образцов хитозана по методике, описанной в работе [3], была определена средневесовая молекулярная масса (таблица 3).

Таблица 1. Результаты выделения хитозана из рачка *Gammaus* под воздействие МВИ

Усло- вия выделе- ния	Мощность N, Вт								
	300			450			600		
	Продолжительность t, мин								
	10 (20)*	20 (40)*	30 (60)*	10 (20)*	20 (40)*	30 (60)*	10 (20)*	20 (40)*	30 (60)*
Выход хитоза- на W, %	Стадия депигментации								
	2,85	3,80	3,15	3,35	2,25	3,25	3,50	2,00	1,70
	Стадия деминерализации								
	2,70	2,20	1,25	1,80	2,50	1,45	2,70	2,30	1,55
	Стадия депротенирования I								
	3,65	1,90	2,15	3,10	3,00	2,10	2,85	2,95	1,80
	Стадия депротенирования II								
2,80	2,65	2,65	2,40	1,55	2,20	2,60	2,10	1,40	
Без МВИ [4]	3,30								
()* - продолжительность воздействия МВИ на стадии деминерализации, мин									

Таблица 2. Продолжительность выделения хитозана из рачка *Gammarus* с применением и без МВИ

Условия синтеза	Без использования МВИ	С использованием МВИ
	Продолжительность, ч	
I стадия (депигментация)	1,5	0,5
II стадия (деминерализация)	25	1
III _I стадия (депротеинирование 0.1н NaOH)	25	1
III _{II} стадия (депротеинирование 3% NaOH)		
IV стадия (деацетилирование)	1	1
Всего	52,5	3,5

Таблица 3. Средневесовая молекулярная масса хитозана, выделенного из рачка *Gammarus* под воздействием МВИ

Условия выделения	Мощность N, Вт								
	300			450			600		
	Продолжительность t, мин								
	10 (20)*	20 (40)*	30 (60)*	10 (20)*	20 (40)*	30 (60)*	10 (20)*	20 (40)*	30 (60)*
Средневесовая молекулярная масса $M_w \cdot 10^5$	Стадия депигментации								
	11,9	11,3	8,9	6,0	3,8	2,0	8,4	1,6	4,9
	Стадия деминерализации								
	3,0	2,9	2,7	5,1	4,1	3,2	5,9	5,0	2,4
	Стадия депротенирования I								
	6,1	4,4	4,3	7,0	6,9	6,0	7,0	6,8	5,7
Стадия депротенирования II									
6,9	5,5	5,3	6,9	4,9	4,0	6,2	5,9	3,6	
Без МВИ [4]	4,6 · 10 ⁵								
(*) - продолжительность воздействия МВИ на стадии деминерализации, мин									

Анализ полученных данных показал, что использование МВИ на стадиях выделения хитина из рачка *Gammarus* позволяет сократить время синтеза хитозана с пяти до двух дней (таблица 2) и получить хитозан с выходом, сопоставимым с выходом хитозана, выделенного по методике без воздействия МВИ.

Было установлено, что средневесовая молекулярная масса выделенного хитозана находится в широких пределах 1,6 – 11,9 · 10⁵ и зависит от времени воздействия МВИ на сырье. Так, с увеличением времени воздействия МВИ на рачка *Gammarus* от 10 до 30 минут и от 20 до 60 минут (стадия деминерализации) не зависимо от уровня мощности на всех

стадиях синтеза наблюдается уменьшение молекулярной массы образцов хитозана, что указывает на интенсивное протекание деструкционных процессов в структуре хитина.

Работа выполнена под руководством д.х.н., профессора Базарновой Н.Г. на кафедре органической химии Алтайского государственного университета.

Список литературы

1. Скрыбин К.Г. Хитин и хитозан: получение, свойства и применение/ К.Г. Скрыбин, В.А. Вихоревой, В.П. Варламова. Москва: Наука, 2002. 368 с.
2. Строкова Н.Г. Развитие технологии получения хитина/хитозана и его практического использования во ВНИРО / Н.Г. Строкова, И.М. Сорокоумов и др. Рыбпром. 2010. №2. С. 13 – 16.
3. Пат. 2117673 Российская Федерация, МПКС 08 В 37/08. Способ получения хитозана / Голицын В.П., Цветков В.Г., Иванов А.В., Гартман О.Р.; заявитель и патентообладатель Алтайский государственный медицинский университет (RU)..№95121269/04; заявл 26.12.1995; опубл.20.08.1998, Бюл. №23. 164с.
4. Моляков А.С. Выделение хитозана из рачка Гаммаруса под воздействием микроволнового излучения: Дип. раб: 20.06.11/ А.С.Моляков; Алтайский государственный университет. Барнаул: АлтГУ, 2011. 40 с.

СИНТЕЗ НЕСИММЕТРИЧНОЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРА(МЕЗО-АРИЛ)ПОРФИРИНОВ С ФЕНОЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ НА ПЕРИФЕРИИ МАКРОЦИКЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СМЕШАННОАЛЬДЕГИДНОЙ ТЕТРАПИРРОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

Рочева Т.К., Белых Д.В.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

e-mail: tatyanrocheva@yandex.ru

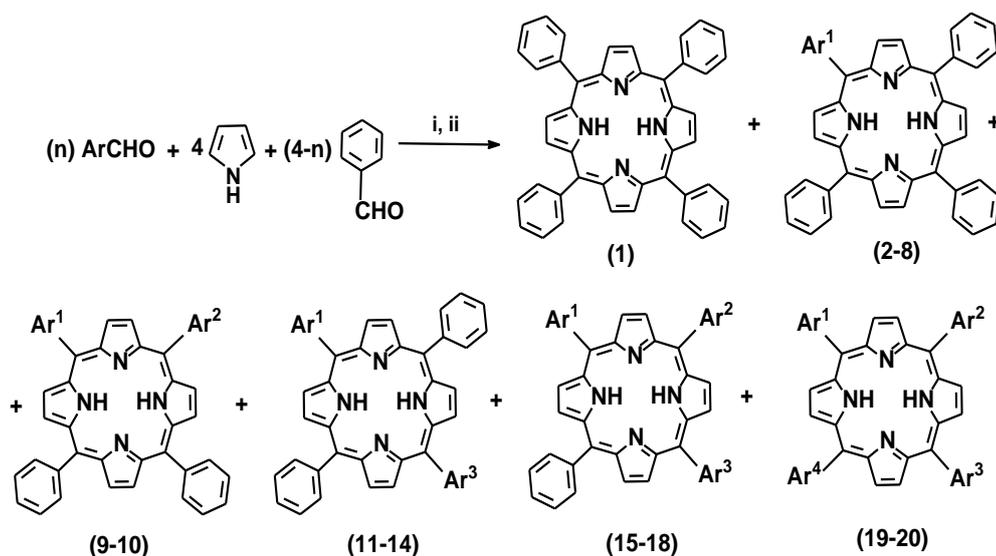
В настоящее время порфириновые соединения интенсивно используются в медицине и количество областей их применения непрерывно растет [1–3]. Подобные макрогетероциклы эффективно применяются при лечении псориаза, атеросклеротических бляшек, вирусных и бактериальных инфекций, в качестве противоопухолевых

фотодинамических агентов [1, 2]. Значительный интерес вызывают исследования таких соединений и в качестве потенциальных биологически активных антиоксидантов [3–5]. Симметричнозамещенные тетра(*мезо*-арил)порфирины с объемными ди-*трет*-бутилфенольными и диизоборнилфенольными фрагментами на периферии макроцикла проявляют антирадикальную активность [4, 5], поэтому эти и аналогичные им соединения рассматриваются в качестве потенциальных физиологически активных антиоксидантов.

В настоящей работе представлен синтез продуктов сочетания порфиринового макроцикла с фрагментами фенольных антиоксидантов (1–20) с использованием смешанноальдегидной тетрапиррольной конденсации (Схема 1). Подобраны соотношения альдегидов, позволяющие получить максимальный выход *моно*-замещенных производных.

Показано, что в большинстве случаев оптимальным вариантом получения монопроизводных тетра(*мезо*-арил)порфиринов является использование шестикратного избытка бензальдегида по отношению к альдегиду, фенольный фрагмент которого планировалось внедрить на периферию макроцикла. В результате реакции образуются в основном целевые монозамещенные порфирины (2–8) и тетра(*мезо*-арил)порфин (1). Порфин (1) относительно легко отделяется от целевого производного. В тоже время использование двукратного, четырехкратного избытков бензальдегида, возможно образование всех шести возможных порфиринов (Схема). Таким образом, нами были получены несимметричнозамещенные производные (2–18).

Строение полученных соединений (1-20) подтверждено данными масс-спектрометрии (ESI), электронной (UV-Vis), ЯМР и ИК спектроскопии.



i – EtCOOH, кипячение 0,5 ч, **ii** – окисление кислородом воздуха, 3-7 дней, выходы < 7 %.

n = 0,17; 0,25; 0,5.

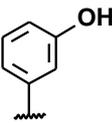
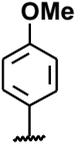
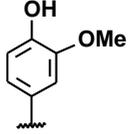
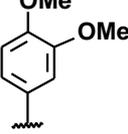
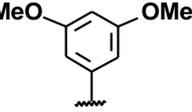
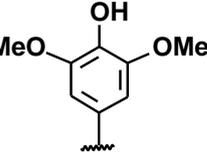
							
Ar ¹	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
Ar ¹ = Ar ²	(9)	–	(10)	–	–	–	–
Ar ¹ = Ar ³	(11)	(12)	(13)	–	(14)	–	–
Ar ¹ = Ar ² = Ar ³	(15)	(16)	(17)	–	(18)	–	–
Ar ¹ = Ar ² = Ar ³ = Ar ⁴	(19)	–	(20)	–	–	–	–

Схема 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (мол_а, проект № 16-33-00309).

Список литературы

1. Oliveira A.S., Licsandru D, Boscencu R. *et.al.* // International Journal of Photoenergy. Vol. 2009. 10 P.
2. Banfi S., Caruso E., Buccafurni L. *et.al.* // J. Med. Chem. 2006. Vol. 49. P. 3293 – 3304.
3. Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Тесакова М.В., Семейкин А.С., Парфенюк В.И. // Макрогетероциклы. 2014. №7(3). С.218–224.
4. Tyurin V.Yu., Zhang J., Glukhova A., Milaeva E.R. // Macroheterocycles. 2011. № 4(3). P. 211–212.
5. Рочева Т.К., Буравлев Е.В., Мазалецкая Л.И., Шелудченко Н.И., Белых Д.В., Чукичева И.Ю., Кучин А.В. // Макрогетероциклы. 2014. №7(3). С.262–266.

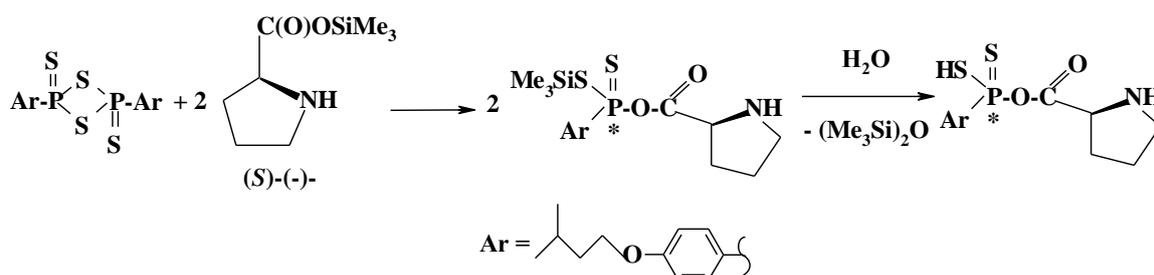
ХИРАЛЬНЫЕ S-СИЛИЛДИТИОФОСФОНАТЫ НА ОСНОВЕ СИЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ (S)-(-)-АМИНОКИСЛОТ

Сабирзянова Г.Р., Низамов И.С., Белов Т.Г., Низамов И.Д., Черкасов Р.А.

Казанский федеральный университет, г. Казань

isnizamov@mail.ru

Протеиногенные (S)-(-)-аминокислоты, содержащие хиральные 1-углеродные атомы, служат доступными источниками хиральности и могут быть использованы для получения синтетических аналогов фосфорсодержащих природных соединений. Среди последних дитиокислоты фосфора и их производные обладают пониженной токсичностью по отношению к теплокровным по сравнению с O-кислотами фосфора. Дитиофосфонаты могут содержать стереогенные атомы фосфора, что можно достичь, например, при дитиофосфорилировании нуклеофильных реагентов 2,4-диорганил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами, в которых атомы фосфора являются прохиральными. В качестве нуклеофильных реагентов мы выбрали (S)-(-)-пролин и (S)-(-)-лейцин. Однако прямое дитиофосфорилирование (S)-(-)-аминокислот под действием сульфидов фосфора к образованию стабильных продуктов не приводит. Мы применили метод силильной активации карбоксильной группы (S)-(-)-аминокислот. O-Триметилсилиловый эфир (S)-(-)-пролина в реакции с 2,4-диорганил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами в мягких условиях образует S-триметилсилиловый эфир арилдитиофосфоновой кислоты в виде смеси диастереомеров, которые при мягком гидролизе дают соответствующие оптически активные дитиофосфоновые кислоты.



O-Триметилсилиловый эфир (S)-(-)-лейцина в аналогичной реакции приводит к образованию оптически активных S-триметилсилиларилдитиофосфонатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-03-00897-а).

АЗОМЕТИНЫ – ПРОИЗВОДНЫЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ АЛЬДЕГИДОФЕНОЛОВ И ЭТАЗОЛА

Семенова Е.А., Дикусар Е.А., Стёпин С.Г.

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск

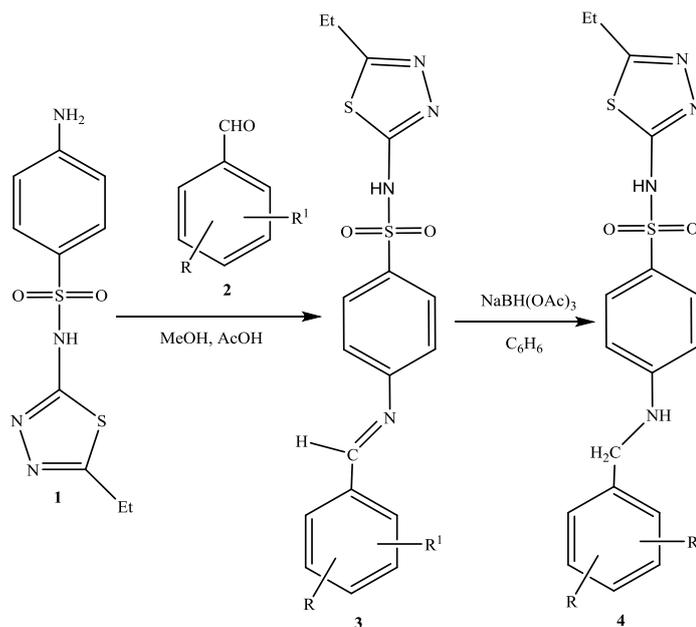
dikusar@ifoch.bas-net.by

Этазол (2-парааминобензолсульфамидо-5-этил-1,3,4-тиадиазол) **1** – лекарственный сульфаниламидный препарат, эффективный в отношении грамположительных микробов, кишечной палочки, возбудителей дизентерии и патогенных анаэробов, применяется при дизентерии, пиелитах, циститах, пневмониях, рожистом воспалении, ангине, перитоните, раневых инфекциях [1]. Этазол **1** является удобным исходным соединением для получения на его основе азометинов **3** – производных бензальдегидов растительного происхождения (салицилового альдегида, ванилина, ванилаля, анисового альдегида и т.д.) и их синтетических гомологов (изованилина, 4-гидроксibenзальдегида и др.). Бензальдегиды ванилинового ряда **2** являются доступными продуктами, пригодными для их дальнейшей направленной химической модификации [2, 3]. Ранее мы сообщали о синтезе широкого ряда азометинов – производных стрептоцида [4].

В настоящей работе описан метод получения функционально замещенных ароматических (*E*)-азометинов **3** – производных этазола **1** и функционально замещенных бензальдегидов ванилинового ряда **2** [2, 3]. Целенаправленное введение различных функциональных групп (путем построения молекул с помощью эфирных и сложноэфирных линкерных ковалентных связей, в том числе, содержащих галогены, нитро-группы, гетероциклические фрагменты или карборановые кластеры) позволяет придать новые биологически активные свойства давно известным классам химических соединений [2-4]. Это особенно актуально в связи с возникновением эффекта резистентности (привыкания) у патогенных бактерий, особенно у так называемых «больничных инфекций», наступающего к когда-то очень эффективным лекарственным препаратам [1].

Функционально замещенные (*E*)-азометины **3** получали кипячением смеси (1 : 1) этазола **1** и соответствующего бензальдегида ванилинового ряда **2** в абсолютном метаноле в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты в течение 2 ч. Целевые (*E*)-азометины **3** были получены с выходом 72–80 %. Функционально замещенные (*E*)-азометины **3** представляют собой бесцветные кристаллические соединения, они имеют

четкие и довольно высокие температуры плавления. Азометины **3** легко восстанавливаются с помощью $\text{NaB}(\text{OAc})_3$ в среде бензола в соответствующие амины **4** с выходом 85–90 %.



2-4 R = H, 2-R¹ = OH, O*Bu-n*, 4-R¹ = OH, OMe, O*Bu-n*, O(CH₂)₁₄Me, OC₆H₁₁-цикло, OCH₂C₆H₅, CO₂H; 3-R = OMe, 2-R¹ = OH, O*Bu-n*, OCH₂C₆H₅; 2-R = 4-R¹ = OH, EtO, O*Bu-n*, OCH₂C₆H₅; 4-R = OMe, 3-R¹ = OH, OEt, O*Bu-n*, OCH₂C₆H₅; 3-R = OMe, 4-R¹ = OH, OMe, OEt, OCHMe₂, O*Bu-n*, OCH₂CHMe₂, O(CH₂)₂CHMe₂, O(CH₂)₅Me, O(CH₂)₇Me, O(CH₂)₁₄Me, OCH₂C≡CH, OC₆H₁₁-цикло, OC₇H₁₃-цикло, OCH₂C₆H₅, OC(O)Me; 3-R = OEt, 4-R¹ = OH, EtO, OCHMe₂, O*Bu-n*, OCH₂CHMe₂, O(CH₂)₂CHMe₂, O(CH₂)₅Me, O(CH₂)₇Me, O(CH₂)₁₄Me, OC₆H₁₁-цикло, OC₇H₁₃-цикло, OCH₂C₆H₅, OC(O)Me; 3-R + 4-R¹ = OCH₂O; 3-R = 4-R¹ = OH, O*Bu-n*, OCH₂C₆H₅.

Строение соединений **3**, **4** было подтверждено данными элементного анализа, ИК-, ЯМР ¹H-, ¹³C-спектров и масс-спектрометрии. С целью дальнейшего молекулярного докинга и биологического тестирования серии функционально замещенных (*E*)-азометинов **3** и аминов **4** было проведено квантово-химическое DFT-моделирование их строения и электронной структуры с применением уровня теории B3LYP1/MIDI с использованием программного пакета GAMESS и базисного набора MIDI.

Список литературы

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Новая Волна, 2014. 1216 с.
2. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г. Бензальдегиды ванилинового ряда. Синтез производных, применение и биологическая активность // Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012. 612 с.

3. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Тлегенов Р.Т. Основные направления синтеза функционально замещенных производных альдегидов ванилинового ряда // Хим. растит. сырья. 2013. № 1. С. 83 – 98.
4. Дикусар Е.А., Петкевич С.К., Поткин В.И., Стёпин С.Г. Синтез азометинов на основе производных 4-аминобензолсульфамида // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2015. № 3. С. 56–69.

КАРБОГИДРАЗОНАМИДЫ РАСТИТЕЛЬНЫХ АЛЬДЕГИДОФЕНОЛОВ

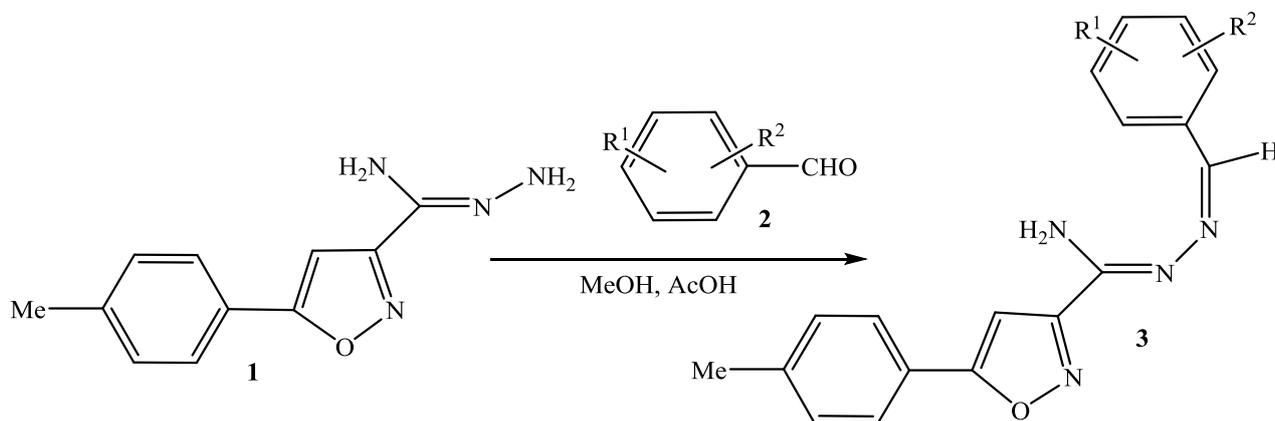
Семенова Е. А., Дикусар Е.А.

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск

dikusar@ifoch.bas-net.by

Многие производные функционально замещенных азометинов и карбогидразонамидов обладают высокой биологической активностью [1, 2] или могут служить исходными соединениями для получения оптических материалов на их основе. В этом отношении также являются перспективными производные арилгидразонов и функционально замещенных амидразонов, содержащих фармакофорные гетероциклические фрагменты [3]. Их синтез и биотестирование представляет определенный интерес при поиске новых лекарственных препаратов широкого спектра действия [1].

Целью данной работы является синтез некоторых функционально замещенных карбогидразонамидов **3** – полученных конденсацией производных ароматических бензальдегидов растительного происхождения (салицилового альдегида, ванилина, ванилаля, анисового альдегида и т.д.) и их синтетических аналогов (изованилина, 4-гидроксибензальдегида и др.) **2** с 5-(4-метилфенил)изоксазол-3-карбогидразонамидом **1** [4]. Синтез соединений **3** проводили кипячением смеси соответствующих исходных альдегидов **2** с 5-(4-метилфенил)изоксазол-3-карбогидразонамидом **1**, взятых в соотношении 1:1, в безводном метаноле в присутствии каталитических количеств ледяной уксусной кислоты. Строение соединений **3** было подтверждено данными элементного анализа, ИК-, ЯМР ¹H-, ¹³C-спектров и масс-спектрометрии.



2-4 $R = H$, $2-R^1 = OH$, $OBu-n$, $4-R^1 = OH$, OMe , $OBu-n$, $O(CH_2)_{14}Me$, OC_6H_{11} -цикло, $OCH_2C_6H_5$, CO_2H ; $3-R = OMe$, $2-R^1 = OH$, $OBu-n$, $OCH_2C_6H_5$; $2-R = 4-R^1 = OH$, EtO , $OBu-n$, $OCH_2C_6H_5$; $4-R = OMe$, $3-R^1 = OH$, OEt , $OBu-n$, $OCH_2C_6H_5$; $3-R = OMe$, $4-R^1 = OH$, OMe , OEt , $OCHMe_2$, $OBu-n$, OCH_2CHMe_2 , $O(CH_2)_2CHMe_2$, $O(CH_2)_5Me$, $O(CH_2)_7Me$, $O(CH_2)_{14}Me$, $OCH_2C\equiv CH$, OC_6H_{11} -цикло, OC_7H_{13} -цикло, $OCH_2C_6H_5$; $3-R = OEt$, $4-R^1 = OH$, EtO , $OCHMe_2$, $OBu-n$, OCH_2CHMe_2 , $O(CH_2)_2CHMe_2$, $O(CH_2)_5Me$, $O(CH_2)_7Me$, $O(CH_2)_{14}Me$, OC_6H_{11} -цикло, OC_7H_{13} -цикло, $OCH_2C_6H_5$; $3-R + 4-R^1 = OCH_2O$; $3-R = 4-R^1 = OH$, $OBu-n$, $OCH_2C_6H_5$.

С целью дальнейшего молекулярного докинга и биологического тестирования широкой серии функционально замещенных карбогидразонамидов **3**, было проведено квантово-химическое DFT-моделирование их строения и электронной структуры с применением уровня теории B3LYP1/MIDI с использованием программного пакета GAMESS и базисного набора MIDI.

Установлено, что изоксазолсодержащие карбогидразонамиды **3** являются перспективными мультидентатными лигандами, способными образовывать комплексы с палладием, кобальтом, медью, цинком, лантаном, гадолинием и серебром. Эти металлокомплексы представляют большой интерес для разработки на их основе противоопухолевых, антимикробных, инсектицидных и фунгицидных препаратов медицинского и сельскохозяйственного назначения. Особый интерес могут представлять комплексы карбогидразонамидов **3** с палладием, являющиеся эффективными катализаторами реакций кросс-сочетания, которые находят применение в получении полифункциональных биариллов, арилированных олефинов, ацетиленов и их гетероциклических аналогов [4].

Известно, что лигандное окружение атома палладия в комплексе, функциональность лигандов и структура координационной сферы имеют решающее значение для эффективности катализатора. К настоящему времени были использованы различные типы лигандов в палладиевых комплексах, однако производные 1,2-азолов в этом ряду представлены мало. Поэтому палладиевые комплексы карбогидразонамидов **3** в качестве катализаторов реакций Сузуки (реакция арил- и винилборных кислот с арил- или

винилгалогенидами) и Согонаширы (кросс-сочетание винил- и арилгалогенидов с терминальными алкинами) должны быть востребованы.

Список литературы

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Новая Волна, 2014. 1216 с.
2. Волкова Т., Ключев М. Ароматические и жирноароматические азометины: структура и свойства. Строение молекул, реакционная способность в жидкофазном каталитическом гидрировании, биологическая активность // Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012. 220 с.
3. Кияева Н.М. Синтез и свойства амидразонов адамантанового ряда.: Автореф...к.х.н. Самара, 2011. 22 с.
4. Бумагин Н.А., Петкевич С.К., Клецков А.В., Ливанцов М.В., и др. Изоксазол-3-ил(изотиазол-3-ил)-1,2,4-триазолы, -тетразолы и -1,3,4-оксадиазолы: синтез, комплексы с палладием, использование в катализе // Химия гетероцикл. соединен. 2013. № 10. С. 1633 – 1649.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ II, ПОЛУЧЕННОЙ В РЕЗУЛЬТАТЕ КОНТАКТА АМОРФНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ВОДОЙ

Смирнов М. В., Логинова С.В.

Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск

max-17000@yandex.ru

Целлюлоза является природным полимером и обладает свойством полиморфизма, что в свою очередь, расширяет ее применение в различных сферах деятельности человека. Одна из её модификаций – целлюлоза II. Её получение сводится к двум основным методам: регенерация и мерсеризация [1]. Кроме того, целлюлоза II может образоваться в результате механодеструкции целлюлозы I в присутствии дистиллированной воды или паров воды. Данный метод отличается от основных тем, что он дешёвый, не требует сторонних химических реагентов и простой в реализации.

В данной работе аморфная целлюлоза была получена методом механической деструкции микрокристаллической целлюлозы. Порошок микрокристаллической целлюлозы

с содержанием воды порядка 5 масс.% подвергался механическому размолу в планетарной мельнице «PULVERISETTE 7 premium line». Измельчение проводилось в течение 1, 3 и 7 часов для получения порошков с разной степенью помола. Затем порошки насыщались дистиллированной водой: к 0.3 г. порошка аморфной целлюлозы добавляли 0.2 мл воды. Полученные порошки подвергались прессованию под давлением 30 МПа.

Рентгенографирование образцов проводилось на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4 на FeK_α – излучении в интервале углов от 3° до 140° с шагом 0.1° в геометрии на отражение и прохождение. Для анализа структуры полученных образцов был использован метод полнопрофильного анализа, реализованный в программном комплексе «PDWin – 4.0» НПО «Буревестник» [2]. Метод заключается в минимизации функционала вида:

$$\Phi = \sum_{i=1}^N w_i [I_i^E - I_i^T]^2,$$

где w_i – весовая функция, I_i^E, I_i^T – интенсивности рассеяния в каждой i -й точке экспериментальной и теоретически рассчитанной рентгенограмм, N – количество точек на рентгенограмме.

Теоретическая интенсивность рассеяния рассчитывается на основании теории рассеяния рентгеновских лучей и зависит от геометрии сьумки, тепловых параметров атомов, поглощающей способности материала, типа кристаллической структуры и т.д. [3].

Методом полнопрофильного анализа показано, что исходная микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) имеет структурную модификацию целлюлозы $I\beta$ с антипараллельной ориентацией цепочек с уточненными периодами и углом моноклинности кристаллической решетки, равными $a = 7.84(2) \text{ \AA}$, $b = 8.13(3) \text{ \AA}$, $c = 10.34(2) \text{ \AA}$, $\gamma = 96.2(2)^\circ$. Степень кристалличности исходного порошка, вычисленная модифицированным методом Руланда [4], равна $73 \pm 5\%$.

Было установлено, что после первого часа помола степень кристалличности, оцененная методом Сегала [5], уменьшается на $30 \pm 5\%$. Толщины и длины элементарных фибрилл после одного часа помола становятся равными 46 \AA и 30 \AA . Установлено, что толщины практически не претерпевают изменений, а длины элементарных фибрилл уменьшаются на 40 \AA по сравнению с соответствующим значением для исходной МКЦ. После трех часов помола дифракционная картина рассеяния становится характерной для аморфного материала и не претерпевает изменений при дальнейшем измельчении.

На рис. 1а и 1б представлены кривые распределения интенсивности рассеяния исходной микрокристаллической целлюлозой, целлюлозой, измельченной в течение 1 и 3

часов, образцами, полученными в результате взаимодействия размола с водой, и теоретически рассчитанная рентгенограмма целлюлозы II.

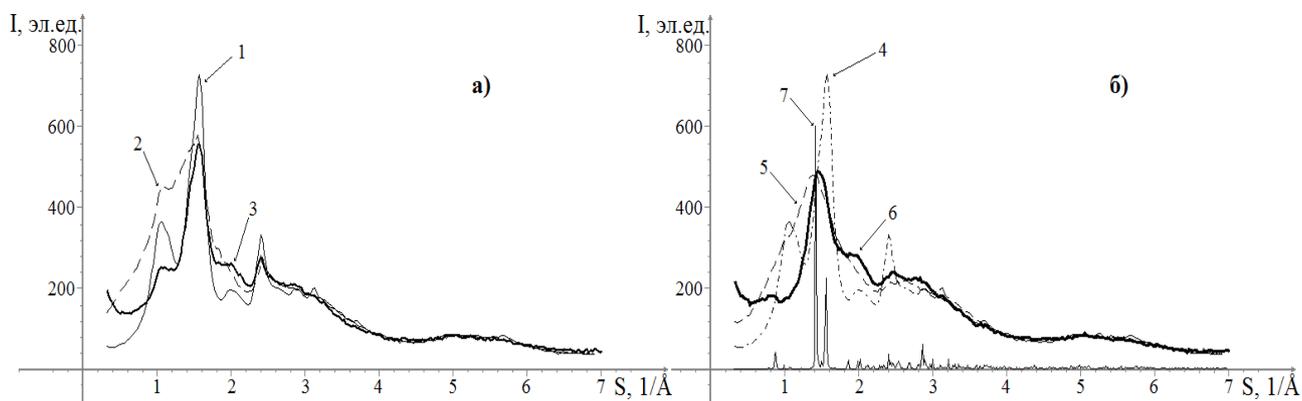


Рис. 1. Сравнение кривых распределения интенсивности рассеяния: а) исходной МКЦ (1), целлюлозой, измельченной в течение 1 часа (2) и образца, полученного в результате взаимодействия 1-часового размола с водой (3); б) исходной МКЦ (4), порошка целлюлозы, измельченной в течение 3х часов (5), образца, полученного в результате взаимодействия 3-часового размола с водой (6), и теоретической рентгенограммы целлюлозы II (7). На теоретически рассчитанной рентгенограмме целлюлозы II полуширины пиков равны 0.1°

Как следует из рис. 1а, в результате смешивания с водой порошка целлюлозы, измельченного в течение 1 часа, структурного превращения в целлюлозу II не происходит. На рентгенограмме хорошо видны следы двух отражений от кристаллической фазы. По положению эти отражения совпадают с положениями линий кристаллической целлюлозы I. Следует отметить, что увеличение объема дистиллированной воды в 3 раза приводит к тому, что рентгенограмма образца характеризуется диффузной дифракционной картиной.

На рис. 1б показаны рентгенограммы исходной МКЦ, 3-часового размола, образца, полученного путем смешивания измельченного порошка с дистиллированной водой, и теоретически рассчитанной кривой распределения интенсивности рассеяния целлюлозой II. При взаимодействии аморфной целлюлозы с водой происходит образование целлюлозы II. Методом полнопрофильного анализа проведено уточнение параметров элементарной ячейки целлюлозы II (для образца, полученного смешиванием порошка аморфной целлюлозы с дистиллированной водой): $a = 7.97(7) \text{ \AA}$, $b = 9.02(6) \text{ \AA}$, $c = 10.26(2) \text{ \AA}$, $\gamma = 116.4(3)^\circ$. Степень кристалличности равна $70 \pm 5\%$. Размеры областей когерентного рассеяния в направлении [001] составляют 37 \AA , в направлении [010] – 33 \AA . Следует отметить, что более длительный размол (вплоть до 7 часов) и последующее смешивание порошка с водой также приводит к

структурному превращению в целлюлозу II. При этом значения периодов элементарной ячейки, уточненные методом полнопрофильного анализа, в пределах погрешности эксперимента совпадают с соответствующими значениями для описанного выше образца.

Таким образом, после 1 часа размола структура порошка целлюлозы остается аморфно-кристаллической, но количество кристаллической модификации целлюлозы I уменьшается на $30\pm 5\%$, также существенно уменьшаются размеры областей когерентного рассеяния. Взаимодействие целлюлозы, подвергнутой одночасовому помолу, с дистиллированной водой не приводит к структурным превращениям. При смешивании аморфной целлюлозы (более 3 часов сухого помола) с водой происходит ее превращение в целлюлозу II.

Список литературы:

1. Алёшина Л.А., Мелех Н.В., Логинов Д.В. Некоторые перспективные материалы Северо-Запада Российской Федерации на основе целлюлозы, углерода и силикатов: Учеб. пособие. Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2012. С. 5–13.
2. Программа «Метод Ритвельда» № 2006610292 от 27.03.2006 // Программный комплекс PDWin – 4.0. НПО «Буревестник». СПб, 2004. 24 с.
3. Алёшина Л.А., Уточнение характеристик структуры кристаллов методом полнопрофильного анализа. Петрозаводск: ПетрГУ. 1999. 19 с.
4. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник для вузов. СПб.: СПбЛТА, 1999. 628 с.
5. Nicoleta Terinte, Roger Ibbett, Kurt Christian Schuster Overview on native cellulose and microcrystalline cellulose I structure studied by X-ray diffraction (WAXD): comparison between measurement techniques.//Lenzinger Berichte e 89 (2011) P. 118–131.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПАРА-ПОЛОЖЕНИЯ

2-(ИЗОБОРНИЛ)-6-(1-ФЕНИЛЭТИЛ)ФЕНОЛА

Сукрушева О.В.¹, Зубова С.А.², Чукичева И.Ю.¹, Кучин А.В.¹

¹Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

²Сыктывкарский государственный университет, г. Сыктывкар

e-mail: Sukrusheva@mail.ru

Ранее нами синтезированы фенолы с изоборнильным и 1-фенилэтильным заместителями путем алкилирования изоборнилфенолов стиролом в присутствии *para*-толуолсульфо кислоты (TsOH·H₂O) при 100°C [1].

Проведенные исследования с использованием биологической и химической модельных систем показали, что полученные соединения обладают антиоксидантной и антирадикальной активностями, а также мембранопротекторными свойствами при низкой токсичности и являются перспективными соединениями для дальнейших исследований.

Введение дополнительных функциональных групп в структуру изоборнилфенолов позволяет расширить возможности их применения в органическом синтезе, в частности, для получения на их основе антиоксидантов с различным механизмом действия. С этой точки зрения перспективными промежуточными продуктами в органическом синтезе являются винилзамещенные фенолы, 4-гидроксиалкилфенолы и галогеналканы, которые используются для получения симметричных и несимметричных сульфидов, а также водорастворимых производных [2, 3].

В настоящей работе в *para*-положение 2-(изоборнил)-6-(1-фенилэтил)фенола **1** введены аллильная, гидроксипропильная и галогенпропильная группы.

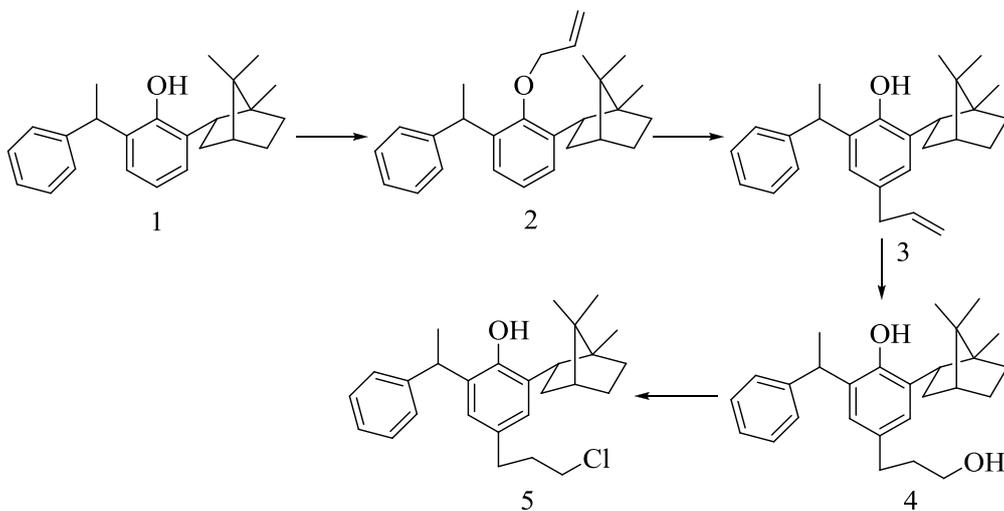


Рисунок. Функциональные производные 2-(изоборнил)-6-(1-фенилэтил)фенола

Структуры синтезированных соединений подтверждены методами масс-спектрометрии, ИК– и ЯМР– спектроскопии. Полученные соединения перспективны для дальнейшего синтеза серосодержащих антиоксидантов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (16-33-00338).

Список литературы

1. Чукичева И.Ю., Сукрушева О.В., Кучин А.В. Алкилирование изоборнилфенолов стиролом в присутствии *para*-толуолсульфокислоты // Журнал общей химии. 2015. Т. 85. № 6. С.1397–1400.
2. Хомченко А.С. Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск. 2010.
3. Просенко А.Е., Терах Е.И., Кандалинцева Н.В., Пинко П.И., Горох Е.А., Толстиков Г.А. Синтез и исследование антиокислительных свойств новых серосодержащих производных пространственно-затрудненных фенолов // Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74. №11. С. 1839–1843.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОТИВОИЗНОСНЫХ ПРИСАДОК НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ВЫСШИХ ЖИРНЫХ КАРБОНОВЫХ И АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Тоомпуу Е. С.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

Высшая школа технологии и энергетики, г. Санкт-Петербург

dalika_too@mail.ru

Защита окружающей среды является наиболее важной и актуальной задачей современности, от решения которой зависит дальнейшее существование жизни на Земле. В связи с этим все большее и больше ужесточаются требования нормативных документов на выбросы транспортных средств. Одна из причин образования загрязнений при сгорании топлива – наличие соединений серы. С другой стороны, снижение содержания серы до 10 мг/кг и ниже приводит к снижению смазывающей способности дизельного топлива. Для

решения этой проблемы к топливу добавляют противоизносные присадки, чаще всего на основе высших карбоновых кислот.

Присадки этого типа имеют дифильное строение: состоят из гидрофобной длинной углеводородной цепи (обычно не меньше 12–16 углеродных атомов) и гидрофильной карбоксильной, амидной или спиртовой группы.

В настоящей работе основное внимание было уделено применению в качестве противоизносных присадок производных высших карбоновых кислот и спиртов: сложных эфиров и амидов.

Существуют промышленные способы получения соединений данных классов, например, переамидирование и взаимодействие метиловых эфиров кислот и аминов, а также ацилирование при взаимодействии спиртов с карбоновыми кислотами и ангидридами кислот. Исследуемые производные были получены аналогичным путем в лабораторных условиях. В качестве кислотной составляющей использованы жирные кислоты таллового масла. Эффективность полученных присадок оценивалась в области концентраций от 50 до 250 мг/кг путем измерения пятен износа на аппарате HFRR по методу ISO 12156-1.

Результаты показали, что применение замещенного амина на основе тетрена (тетраэтиленпентамин) дает лучшие результаты по сравнению с незамещенным амидом, синтезированным из формамида, и промышленно-производимой PC-32 на основе высших жирных кислот.

Эффективность сложноэфирных присадок на основе высших жирных кислот таллового масла и одно- и двухатомных спиртов, а также фталатов высших жирных спиртов сравнима с промышленной присадкой Infineum R-655, представляющей собой моноолеат глицерина.

Выводы:

1) На основе моно- и бифункциональных соединений синтезирован ряд сложных эфиров и амидов обладающих дифильным строением (полярная группа и гидрофобный углеводородный «хвост»).

2) Показано, что часть синтезированных продуктов обладает свойствами противоизносных присадок к дизельному топливу на уровне, сравнимом с коммерческими присадками.

МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ

АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Туктарова А.И., Бараева Л.Р., Сабахова Г.И.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань

tuktarova_aigul@mail.ru, baraeva.linara@yandex.ru

Химическое модифицирование природных соединений открывает широкие возможности, позволяет улучшить эксплуатационные свойства и расширить области применения синтезируемых соединений.

Известны способы изменения свойств поверхности аморфного диоксида кремния путем обработки его хлоридами некоторых элементов (метод молекулярного наслаивания). Процесс хемосорбции хлоридов на SiO_2 протекает в широком интервале температур, преимущественно по реакции электрофильного замещения протона в силанольных группах.

Получение производных кремнезема этим способом основано на способности поверхностных гидроксильных групп реагировать с соответствующими хлорсодержащими веществами. Возможные типы гетеролитических превращений с участием центров поверхности исходного кремнезема можно представить схемой, представленной на рис.1.

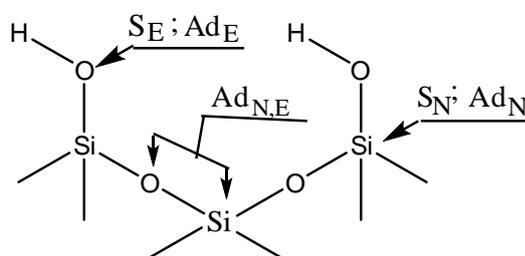


Рис. 1. Схема возможных превращений с участием центров поверхности кремнезема

Изучению процесса хемосорбции хлоридов на аморфном SiO_2 посвящено много работ [1-3]. В качестве объекта для модифицирования зачастую использовался силикагель различных марок. Мы решили в качестве сырья для осуществления химического модифицирования использовать природное соединение – опал-кristобалитовую породу (ОКП) с высоким содержанием аморфного SiO_2 . В данной работе представлены результаты химического модифицирования ОКП активатором – хлоридом цинка.

Химическое модифицирование проводили в течение одного часа при 200°C. Данная температура достаточна для возгонки $ZnCl_2$, а превышение данной температуры может привести к изменению структуры аморфного диоксида кремния.

Процесс хемосорбции смоделирован с использованием квантово-химической программы Priroda с использованием теории функционала плотности (DFT), неэмпирического обменно-корреляционного функционала PBE, в базисном наборе basis4.in, включающий релятивистские поправки, set=L11. Квантово-химической программой были рассчитаны энергии связей в синтезируемых продуктах, термодинамические и кинетические параметры элементарных реакций процесса хемосорбции хлорида цинка на поверхности аморфного диоксида кремния.

Как показали расчеты, хемосорбция хлорида цинка состоит из трех последовательных стадий (рис.2). Первая стадия - закрепление хлорида цинка на одном кремнекислородном тетраэдре - протекает безактивационно с выделением тепла 12,5 кДж/моль. Вторая стадия – перегруппировка активатора на два кремнекислородных тетраэдра – также проходит самопроизвольно, энергия активации составила 8 кДж/моль, тепловой эффект – 26,6 кДж/моль. Энергия диссоциации связи Zn-O в полученном комплексе составляет 92 кДж/моль, что на 73 % превышает значение энергии связи в исходном комплексе. Наиболее энергозатратной является третья стадия – удаление хлороводорода из продукта. Энергия активации данного процесса составила 29 кДж/моль.

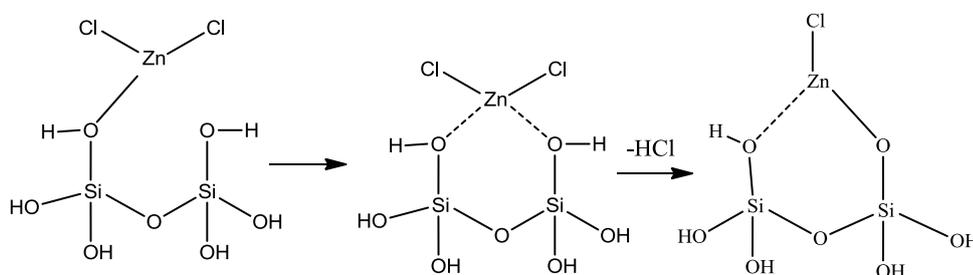


Рис. 2. Схема хемосорбции хлорида цинка к поверхности аморфного диоксида кремния

Таким образом, предполагаемый механизм включает стадию с образованием сложного комплекса силиката хлорида цинка с последующим выделением хлороводорода. При этом для хлорида цинка наиболее вероятно закрепление по одному и двум поверхностным кремнекислородным тетраэдрам. Суммарная энергия активации данного процесса составила 40 кДж/моль, тепловой эффект – 10 кДж/моль. Полученные результаты с использованием квантово-химических расчетов согласуются с результатами физико-

химических методов анализа (метод электронного парамагнитного резонанса, ИК-спектроскопия, метод ТГ и ДТГ) и подтверждают возможность протекания данной реакции в температурных условиях синтеза с образованием силиката хлорида цинка [4, 5].

Список литературы

1. Алесковский, В. Б. Курс химии надмолекулярных соединений Л.: Изд. ЛГУ. 1990. С.284.
2. Лисичкин Г.В. Достижения, проблемы и перспективы химического модифицирования поверхности минеральных веществ // Журн. рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1989. Т.34. №3. С.291.
3. Об исследовании взаимодействия $TiCl_4$ с силикагелем/ В.И. Коваленко, А. А. Малыгин, С.И. Кольцов, В.Б. Алесковский // Журн. прик. хим. 1976. Т. 49. № 10. С. 2355.
4. Исследование взаимодействия в системе сера-диоксид кремния в присутствии активатора хлорида цинка / Г.И. Туктарова, А.А. Юсупова, Т.Г. Ахметов, Н.И. Наумкина, А.М. Губайдуллина, А.И. Лин // Вестник Казанского технологического университета. Казань, 2012. Т.15. № 20. С.43 – 46.
5. Технология сульфидов в присутствии активатора хлорида цинка / Г.И. Туктарова, А.А. Юсупова, Т.Г. Ахметов, А.И. Хацринов, В.А. Гревцев, А.М. Губайдуллина // Вестник Казанского технологического университета. Казань, 2012. Т.15. № 20. С.47-49.

АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛОВ ПРЕНОЛОМ И ГЕРАНИОЛОМ

Федорова И.В., Чукичева И.Ю., Королева А.А., Клепикова С.С.,* Кучин А.В.

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар
E-mail: fedorova-iv@chemi.komisc.ru*

**Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина*

Большинство природных фенольных соединений являются биологически активными веществами. Пренилированные производные ароматических соединений являются составной частью биологических объектов и выполняют функцию регулирования жизненных процессов [1,2]. В частности, выявлены цитотоксичные, антипролиферативные, противовоспалительные, противогрибковые, противовирусные свойства природных терпенохинонов и терпеногидрохинонов [3]. Синтез аналогов подобных соединений открывает многообещающие возможности для разработки новых лекарственных препаратов. Поиск оптимальных условий реакции зачастую приводит к интересным результатам [3,4].

Одним из способов получения аналогов природных пренилфенолов является алкилирование. В условиях этой реакции под воздействием температуры и катализаторов происходит модификация терпенового заместителя (замыкание в гетероциклические и карбоциклические структуры), что приводит к разнообразию образующихся продуктов. Нами исследовано алкилирование фенола и гидрохинона терпеновыми спиртами пренолом (3-метил-2-бутен-1-олом) и гераниолом в присутствии эквимольных и каталитических количеств органоалюминиевых соединений *изо*-пропилата алюминия ((*i*-PrO)₃Al) и фенолята алюминия ((PhO)₃Al). Выявлены некоторые закономерности протекания реакции в зависимости от температуры реакционной смеси, структуры спирта и катализатора, соотношения реагентов [5]. Определены условия для селективного получения *орто*-пренилфенолов и аналогов природных хроманов.

Список литературы

1. I. Brown, M.G. Cascio, D. Rotondo, R.G. Pertwee, S.D. Heys, K.W.J. Wahle, *Prog. Lipid Res*, 2013. 52. 80.
2. O. Devinsky et al, *Epilepsia*. 2014. 55 (6), 791.
3. Marina Gordaliza. *Mar. Drugs.*, 2012. 10, 358.
4. Hoarau C., Pettus Tomas R.R. Pettus. *Synlett*. 2003. 1, 127.
5. И.Ю. Чукичева, И.В. Федорова, А.А. Королева, А.В. Кучин. *Хим. природн. соед.* 2015. № 6. 909.

ПОЛИСАХАРИДНЫЙ КОМПЛЕКС ЕЛИ ОБЫКНОВЕННОЙ

Шахматов Е.Г., Макарова Е.Н.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

e-mail: makarowa.elena-ma@mail.ru

Ель обыкновенная – крупное вечнозеленое хвойное дерево, один из видов рода Ель (*Picea*) семейства Сосновые (*Pinaceae*), является одной из главных лесообразующих пород таежной зоны европейской части России, Западной и Восточной Сибири. Ранее нами были изучены годичная динамика накопления и характер изменения моносахаридного состава полисахаридов древесной зелени пихты сибирской *A. sibirica*.

Целью настоящей работы является выделение, общая химическая характеристика, анализ динамики накопления и характера изменения моносахаридного состава пектиновых,

галактансодержащих полисахаридов, в т.ч. арабиногалактанов и связующих гликанов древесной зелени *Picea abies* в течение года; сопоставление по выходу, составу и содержанию характерных компонентов (гомогалактуронан, рамногалактуронан, нейтральные моносахариды и т.д.) полученных полисахаридов, с выделенными ранее из древесной зелени *A. sibirica*.

В качестве исходного материала использовали образцы древесной зелени (охвоенные концы ветвей (лапка) диаметром в отрубе не более 8 мм) ели, собранные в окрестностях Сыктывкара (Республика Коми, Россия) ежемесячно. Образцы отбирали с более 10 растущих деревьев. Для исследования хвои срезали ветви из верхней, средней и нижней частей кроны деревьев в четырех геодезических направлениях. Свежесобранную древесную зелень ели, заготовленную в первой декаде каждого месяца (г, Сыктывкар, Республика Коми), измельчали и последовательно экстрагировали этилацетатом и хлороформом для удаления экстрактивных веществ. Выход воздушно-сухого обезжиренного остатка составил 32 – 47%. Методом последовательной экстракции растительного сырья получили полисахариды: РА_W (Н₂О, 70°С); РА_А (водный раствор НСl, рН 4,0, 70°С); РА_О (0,7%-ный раствор (NH₄)₂С₂О₄·Н₂О, 70°С); РА_К (7,0%-ный раствор КОН, 25°С) и РА_Н (14,0 %-ный раствор NaOH, 25°С).

Для определения оптимального времени сбора древесной зелени ели была изучена годичная динамика выхода пектиновых полисахаридов и связующих гликанов. Показано, что водой (РА_W), водным р-ром НСl и водным раствором оксалата аммония (РА_О) экстрагируются, главным образом, пектиновые и галактансодержащие полисахариды, в т.ч. арабиногалактаны. Выходы полисахаридов РА_W и РА_О варьируют от 0,9 до 3,1 %, Пектиновый полисахарид РА_А, экстрагируемый водным раствором соляной кислоты, является минорным по выходу (выход 0,5 – 2%). Установлено, что водными растворами гидроксида калия РА_К и гидроксида натрия РА_Н, экстрагируются, главным образом, связующие гликаны классов глюкуроноксианов (РА_К) и глюкоманнанов (РА_Н). Выходы полисахаридов РА_К и РА_Н, варьируют от 5 до 11 %.

Максимальное содержание пектиновых и галактансодержащих полисахаридов во фракциях РА_W, РА_А, РА_О наблюдается на этапе почечного развития (май) и в период активных ростовых процессов июнь. Выход связующих гликанов класса глюкуроноксианов в вышеуказанные периоды, достигает 11%, тогда как выход связующих гликанов класса галактоманнанов снижается до 4.7%. В июле начинается этап формирования зрелой хвои, характеризующийся увеличением ее биомассы, наблюдается расходование углеводов. По мере затухания и прекращения ростовых процессов к осеннему периоду (сентябрь - ноябрь),

выход пектиновых, галактансодержащих полисахаридов и связующих гликанов, выделенных из древесной зелени ели, существенно снижается. Зимний период характеризуется переходом древесных растений в состояние покоя. В период «органического» и «глубокого» покоя (сентябрь - декабрь) изменения в углеводном обмене обусловлены в первую очередь физиологическим состоянием самого дерева, то есть влиянием эндогенных факторов. С переходом в состояние «вынужденного» покоя (декабрь - февраль) усиливается влияние внешних факторов, таких как свет и температура. На фоне сокращения светлого времени суток резкое снижение температуры воздуха приводит к полному подавлению процессов фотосинтеза. В зимний период с декабря по февраль в хвое происходит постепенное накопление углеводов, выход пектинов, галактансодержащих полисахаридов и связующих гликанов возрастает, что вероятно, связано с условиями выживания растения в холодный период.

При изучении годичной динамики количественного и качественного моносахаридного составов полисахаридов древесной зелени ели *Picea abies*, экстрагируемых водой, водным раствором соляной кислоты и раствором оксалата аммония (PA_w , PA_A , PA_O), установлено, что в состав их углеводных цепей входят, главным образом, остатки уроновых кислот, галактозы, арабинозы и рамнозы, что предполагает наличие пектиновых полисахаридов и арабиногалактанов. В данных полисахаридных фракциях также содержится значительное количество маннозы и глюкозы, это может указывать на наличие водорастворимого глюкоманнана или галактоглюгоманнана, относящихся к классу связующих гликанов.

Таким образом, впервые проведены мониторинговые исследования по выделению, общей химической характеристике, анализу динамики накопления и характеру изменения моносахаридного состава пектинсодержащих полисахаридов и связующих гликанов, выделенных из древесной зелени *P. abies* в течение года (выделено и охарактеризовано 77 полисахаридных фракций). Показано, что многотоннажный отход деревообрабатывающей промышленности – древесная зелень ели, является потенциальным источником пектина (содержание до 6 %).

Данные о сезонных изменениях состава и содержания полисахаридов в древесной зелени ели могут быть использованы при оценке качества и определении сроков ее заготовки, а также положены в основу разработки новых технологий комплексного использования данного сырья. Установленные изменения выхода и состава полисахаридных фракций в процессе экстракции позволяют целенаправленно получать полисахариды с желаемым составом и выходом для последующего изучения, либо практического применения.

Установлено, что в различных видах хвойных растений (пихта и ель) выделенные полимеры отличаются по содержанию и моносахаридному составу. Наблюдаемое варьирование выхода, качественного и количественного моносахаридного составов изучаемых полисахаридов определяется, прежде всего, родом хвойных деревьев и условиями экстрагирования. В древесной зелени ели присутствует, главным образом, низкометилэтерифицированный пектин, экстрагируемый оксалатом аммония, вероятно, связанный с компонентами клеточной стенки с помощью ионных связей и входящий в состав протопектинового комплекса, в отличие от пихты, где присутствует, главным образом, высокометилэтерифицированный пектин, экстрагируемый водой, вероятно, слабо связанный с компонентами клеточной стенки. Тем не менее, основываясь на динамике накопления и изменении моносахаридного состава пектин- и галактансодержащих полисахаридов оптимальным временем сбора древесной зелени ели, как и пихты является осенне-зимний период. Это может указывать на то, что у хвойных пород существует определенный биоритм накопления веществ, вероятно, определяемый генетическими факторами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы УрО РАН № 15-21-3-11 и с использованием оборудования ЦКП «Химия».

ПЕРВЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ АДАМАНТАНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НА АНТИОКСИДАНТНОЙ ПЛАТФОРМЕ ТРОЛОКСА И α -ТОКОФЕРОЛА

Юшкова Ю. В., Черняк Е. И., Морозов С. В., Григорьев И.А.

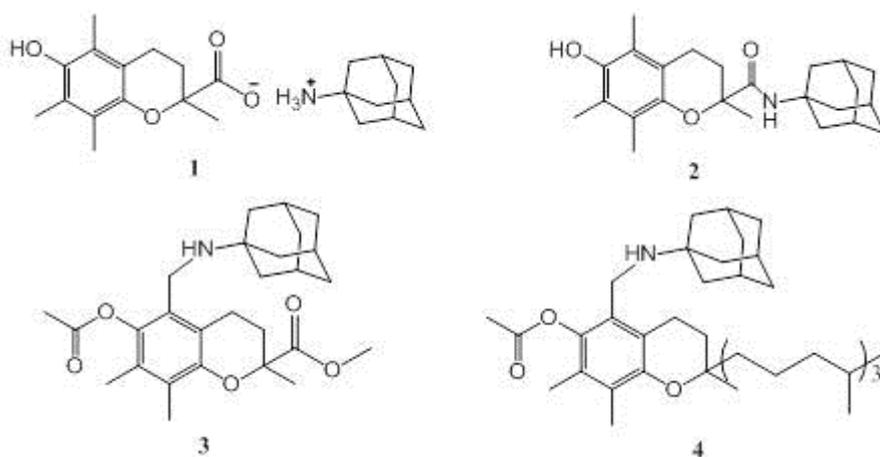
*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск
yushkova@nioch.nsc.ru*

Несмотря на большое количество противовирусных лекарственных средств, некоторые из них оказываются недостаточно эффективными, поэтому по-прежнему актуальным остается поиск и создание новых препаратов для профилактики и лечения вирусных заболеваний. Один из интенсивно развивающихся подходов по созданию новых противовирусных препаратов является синтез гибридных соединений, содержащих фармакологически активный каркасный адамантановый фрагмент. На основе адамантана создан ряд достаточно эффективных противовирусных препаратов, таких как Амантадин, Римантадин, Мемантин и другие. Для повышения противовирусной эффективности и расширения перечня перспективных препаратов были синтезированы разнообразные

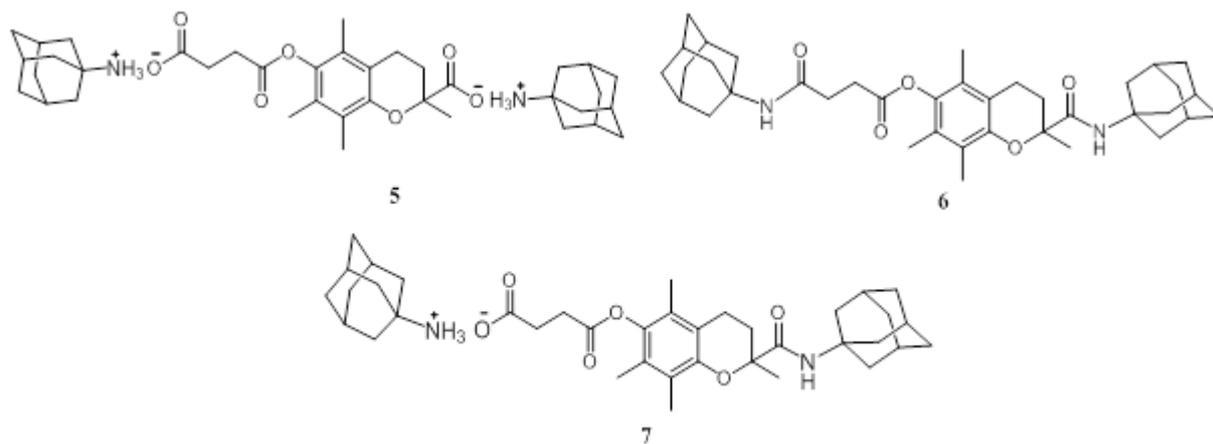
производные адамантана путем введения различных заместителей и функциональных групп, таких как аминокислоты, пептидные остатки, монотерпеноиды и др.

Известно, что при возникновении заболеваний вирусной этиологии в организме наступает состояние окислительного стресса, связанное с генерацией активных форм кислорода, которое утяжеляет течение заболевания. Таким образом, очень важно проводить не только лекарственную (противовирусную) терапию, но и контролировать окислительно-восстановительное состояние организма, корректируя его препаратами антиоксидантного действия. В медицинской практике фактически отсутствуют гибридные препараты, обладающие противовирусной и антиоксидантной активностью. Поэтому нам представлялось перспективным получить ионные, ковалентные и ионно-ковалентные конъюгаты 1-аминоадамантана, с тролоксом и α -токоферолом, являющиеся известными эффективными антиоксидантами с хромановым остовом.

На основе тролокса и 1-аминоадамантана были синтезированы конъюгаты с ионным и ковалентным типами связывания (1, 2), используя 5-бромметильные производные ацилированных метилового эфира тролокса и α -токоферола получены ковалентные конъюгаты (3, 4).



На основе сукцината тролокса синтезированы гомо- и гетеродимеры 1-аминоадамантана с различным типом связывания (5-7).



Для ряда полученных конъюгатов измерены антиоксидантная активность и растворимость в воде.

Таким образом, нами впервые синтезированы конъюгаты 1-аминоадамантана на антиоксидантной платформе тролокса и α -токоферола с ионным, ковалентным и ионно-ковалентным типами связывания, которые могут рассматриваться как перспективные прототипы новых противовирусных лекарственных средств.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-34-00465.

**ТЕХНОЛОГИЯ
И БИОТЕХНОЛОГИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ
ВЕЩЕСТВ, В ТОМ ЧИСЛЕ И ДЛЯ
БИОМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ**

ПОЛУЧЕНИЕ БИОЭТАНОЛА ИЗ МИСКАНТУСА, ПРИГОДНОГО ДЛЯ ТЕХНИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ

Байбакова О.В.

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, г. Бийск

olka_baibakova@mail.ru

В мировой практике возрастает роль использования технического биоэтанола в качестве компонента смесового биотоплива и для последующей биоконверсии биоэтанола в «неподакцизные» продукты, а именно – ЕТБА, полиэтилен, бутадиен-1,3, каучуки. Кроме применения в качестве биотоплива, технический этиловый спирт имеет широкий спектр применения в производственных процессах: химической промышленности (производство эфиров, этилена, искусственных волокон и др. органических продуктов); в оборонно-промышленном комплексе (топлива для реактивных двигателей, производство носителей информации, электронных анализаторов) и в других отраслях. Таким образом, технический биоэтанол является многотоннажным продуктом, необходимым для развития в РФ высокотехнологических производств и оборонно-промышленного комплекса и выведения предприятий на качественно новый технологический и производственный уровень. В настоящее время выпуск отечественного биоэтанола из непищевого сырья крайне ограничен, требуется разработка альтернативной технологии синтеза биоэтанола. В качестве альтернативного источника сырья для синтеза биоэтанола выбрано энергетическое растение мискантус с высоким ежегодным приростом биомассы [1]. Поскольку содержание целлюлозы в данных видах сырья составляет до 45 %, то мискантус является промышленно значимым для широкомасштабного производства биоэтанола и его использования для технических целей.

Ранее нами было описано получение биоэтанола из технической целлюлозы мискантуса, для чего требуется двухстадийная химическая предобработка сырья [2]. В данной работе химическая предобработка сырья проводилась в одну стадию путем щелочной делигнификации мискантуса разбавленным раствором гидроксида натрия. Ферментативный гидролиз субстрата проводился в ферментере общим объемом 11 л мультиэнзимной композицией, состоящей из ферментных препаратов «Брюзайм ВGX» и «Целлолюкс-А», взятых в количестве 0,04 г/г субстрата. Сбраживание ферментативного водного гидролизата проводилось в анаэробных условиях при температуре 28 °С, в качестве продуцента использовался штамм *Saccharomyces cerevisiae* ВКПМ Y-1693. Данный штамм дрожжей

является устойчивым к вредным примесям гидролизатов и продуктам своей жизнедеятельности [3]. В результате проведено исследование биоэтанола из мискантуса по приведенной технологической схеме. Выход биоэтанола составил 19,9 дал/т мискантуса. Полученный образец биоэтанола был проанализирован методом газожидкостной хроматографии согласно [4]. В опытном образце объемная доля метанола низкая, концентрации сивушного масла и альдегидо-эфирной фракции довольно высоки, что преодолимо применением ректификации. В следовых количествах обнаружены ацетон, 2-бутанон, идентифицирующие биоэтанол как непищевой.

Список литературы

1. Шумный В.К., Колчанов Н.А., Сакович Г.В., и др. Поиск возобновляемых источников целлюлозы для многоцелевого использования // Вавиловский журнал генетики и селекции. 2010. Т. 14. № 3. С. 569–578.
2. Baibakova O. V., Skiba E. A. // Russian Journal of Genetics: Applied Research. 2015. Vol. 5. №. 1. P. 69–74.
3. Скиба Е.А., Байбакова О.В. Изучение устойчивости штамма *Saccharomyces cerevisiae* ВКПМ У-169 к ферментативным гидролизным средам // Ползуновский вестник. 2013. № 3. С. 214–219.
4. ГОСТ Р 51786-2001. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения подлинности. М.: Изд-во стандартов. 2001. 8 с.

ИЗУЧЕНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО И КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ ЭКСТРАКТА ОБЛИСТВЕННЫХ ПОБЕГОВ ОБЛЕПИХИ

Кукина Т.П.¹, Тулышева Е.А.², Геньш К.В.², Щербаков Д.Н.²

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск.

²Алтайский государственный университет, Барнаул

gensh632@gmail.com

Облепиха *Hipporhae rhamnoides* издавна применяется в народной медицине в качестве лекарственного растения. В плодах и листьях облепихи обнаружено более 200 биологически активных соединений: флавоноиды, гликозиды, алифатические кислоты, углеводороды, альдегиды, спирты, углеводы, каротиноиды, витамины, полипренолы,

долихолы, стерины, нейтральные и кислые тритерпеноиды. В то же время состав облиственных побегов этого растения изучен недостаточно, хотя они так же могут накапливать биологически активные соединения. Литературные данные [1, 2] указывают, что наибольший вклад в активность липофильных препаратов (таких как облепиховое масло) вносят стерины и эфиры жирных кислот.

Целью работы являлось определение качественного и количественного состава фракции алифатических и тритерпеновых кислот выделенных из облиственных побегов облепихи.

Экстрактивные вещества извлекали двумя растворителями: гексаном и метил-*трет*-бутиловым эфиром (МТБЭ).

Выделены фракции суммарных, свободных и связанных кислот. Исследование фракций кислот проводилось методами хроматомасс-спектрометрии и высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Во фракции свободных кислот, как МТБЭ-экстракта, так и гексанового экстракта преобладают пальмитиновая (16,52 и 19,16 % соответственно), линолевая (12,53 и 9,50 % соответственно), линоленовая (25,20 и 16,66 % соответственно), бегеновая (3,25 и 7,54 % соответственно) кислоты.

Во фракции суммарных кислот, как МТБЭ-экстракта, так и гексанового экстракта преобладают пальмитиновая (12,38 и 16,71 % соответственно), линолевая (9,11 и 16,86 % соответственно), линоленовая (17,60 и 10,22 % соответственно), бегеновая (14,25 и 16,23 % соответственно) кислоты.

Во фракции кислот, выделенных из сложных эфиров, обоих экстрактов, присутствуют только алифатические кислоты, где преобладают все вышеперечисленные кислоты. Гидрокси- и двухосновные кислоты более характерны для фракции свободных кислот.

Во фракциях свободных и суммарных кислот наряду с алифатическими обнаружены тритерпеновые кислоты – олеаноловая и урсоловая, обладающие по литературным данным выраженным противоопухолевым эффектом и гаптопротекторной активностью [3]. В МТБЭ-экстракте обнаружена бетулиновая кислота, не обнаруженная ранее в листьях облепихи, но найденная в коре ветвей, так же обладающая биологической активностью.

Использование МТБЭ позволило получить большее число кислых компонентов в экстракте, 38, в то время как гексан извлекал только 29 веществ. Использование МТБЭ позволило дополнительно идентифицировать вакценовую, 9,12,15-октадекантриеновую, эйкозандиовую, докозандиовую, 2-гидроксидокозановую, бетулиновую, ацетилолеаноловую и ацетилурсоловую кислоты.

В результате проделанной работы определен качественный и количественный состав кислотной фракции экстракта выделенного из облиственных побегов облепихи. Присутствие в данном сырье в значительном количестве тритерпеновых кислот делает его привлекательным источником для получения биологически активных соединений.

Список литературы

1. Кукина Т.П. Биологически активные изопреноиды листьев облепихи Автореф. Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск. 1992. 26 с.
2. Лечамо В. Лобачева И.И. О стандартизации облепихового масла // Химия растительного сырья. 1997. №1. С. 22–25.
3. Liu J. Pharmacology of oleanolic acid and ursolic acid // Journal of ethnopharmacology. 1995. Vol. 49. №2. P. 57–68.

БИОСИНТЕЗ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ПИТАТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ НА ОСНОВЕ НЕПИЩЕВОГО ЛЕГКОВОЗОБНОВЛЯЕМОГО ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Гладышева Е.К.

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, г. Бийск

evg-gladysheva@yandex.ru

Бактериальная целлюлоза (БЦ) – полимер, синтезируемый микроорганизмами в виде пленки на поверхности питательной среды [1]. Гель-пленка БЦ имеет сетчатую структуру, состоящую из нановолокон средняя толщина которых составляет 30 нм. При этом прочность волокон БЦ выше, чем у растительной целлюлозы [2]. Такая структура БЦ позволяет выступать в качестве прочного каркаса для композиционных материалов, таких как гидроксиапатит-бактериальная целлюлоза, ПВС-бактериальная целлюлоза [3].

Производство бактериальной целлюлозы (БЦ) является сложным и дорогостоящим процессом. В качестве компонентов питательной среды чаще всего используется пищевой сырьё [4]. Замена пищевого сырья на неприщевое позволит значительно снизить себестоимость БЦ и рационально использовать природные ресурсы. В ИПХЭТ СО РАН разработана технология получения гидролизатов из такого возобновляемого целлюлозосодержащего сырья растительных ресурсов, как биомасса энергетического растения *Мискантуса китайского* и плодовых оболочек овса. Показано, что

ферментативные гидролизаты являются биологически доброкачественными, пригодными для получения продуктов микробиологического синтеза (на примере биоэтанола) [5].

Получены образцы БЦ, синтезированные на питательных средах на основе непищевого легковозобновляемого целлюлозосодержащего сырья, а именно – плодовые оболочки овса. Оптимальные условия для биосинтеза БЦ описаны в статье [6]. В качестве продуцента использовался штамм *Medusomyces gisevii*. В процессе культивирования контролировались такие показатели, как уровень активной кислотности, концентрация редуцирующих веществ, масса высушенных пленок БЦ. Выход полученных образцов составил от 2,8 до 9 % в зависимости от способа предобработки исходного сырья. Также в полученных образцах была определена степень полимеризации. Методами инфракрасной спектроскопии и ядерного магнитного резонанса исследованы структура и химическое строение полученных образцов.

Список литературы

1. Koon-Yang Lee, Gizem Buldum, Anthanasios Mantalaris, Alexander Bismarck. More than Meets the Eye in Bacterial Cellulose: Biosynthesis, Bioprocessing, and Applications in Advanced Fiber Composites // *Macromolecular Bioscience*. 2014. № 6. P. 10-32.
2. Гладышева Е.К. Исследование физико-химических свойств бактериальной целлюлозы, продуцируемой культурой *Medusomyces gisevii* // *Фундаментальные исследования*. 2015. № 5–1. С. 53–57.
3. Ткачева Н.И. и др. Модификация целлюлозы – перспективное направление в создании новых материалов // *Высокомолекулярные соединения, серия Б*. 2013. Т. 55. № 8. С. 1086–1107.
4. Гладышева Е.К., Скиба Е.А. Влияние углеродного состава питательных сред на продуктивность целлюлозосинтезирующих бактерий (обзор) // *Ползуновский вестник*. 2014. № 3. С. 168-173.
5. Скиба Е.А., Байбакова О.В. Изучение устойчивости штамма *Saccharomyces cerevisiae* ВКПМ У-1693 к ферментативным гидролизным средам // *Ползуновский вестник*. 2013. № 3. С. 214–219.
6. Гладышева Е.К. Скиба Е.А. Биосинтез бактериальной целлюлозы культурой *Medusomyces gisevii* // *Вестник ВГУИТ*. 2015. № 3. С. 149–156.

ИЗУЧЕНИЕ АМИНОБЕЛКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ В КАЗАХСТАНСКОМ ВИДЕ РЕВЕНЯ ТАТАРСКОГО

Григорович Ю. Ю., Музычкина Р. А., Корулькин Д.Ю.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы

e-mail: mahajchik@mail.ru

Белки и аминокислоты являются частью клеток всего живого, как растительного, так и животного происхождения [1]. В семействе Гречишных (*Polygonaceae*) аминокислотные составы изучены только в растениях рода щавель (*Rumex*). В доступной научной литературе данные о белковых комплексах и аминокислотах ревеня татарского (*Rheum tataricum*) не обнаружены [2]. Изучение аминокислотного состава ревеня татарского и других видов позволит пополнить информацию научной литературы и даст возможность расширить сырьевую базу получения лекарственных препаратов на растительной основе.

Ревень татарский произрастает в сухих степях и пустынях от озера Баскунчак в России до озера Балхаш в восточных границах Казахстана и заготавливается в Восточно-Казахстанской области Зайсанского района на юге хребта Саур в 15 км юго-восточнее поселка Сарытерек бассейна реки Киндерлик [3].

Объектами исследования явились стебли и листья ревеня татарского, в которых методом фитоанализа выявлено наличие аминокислот, флавоноидов, ксантонов, углеводов, антрахинонов, алкалоидов и дубильных веществ.

Для отделения белково-аминокислотного комплекса, экстракцию сырья проводили водой при $t=80-85^{\circ}\text{C}$ в течение 2 часов в непрерывном режиме. Осаждение белковых комплексов осуществляли этиловым спиртом. Осадок центрифугировали, высушивали с последующим переосаждением трихлоруксусной кислотой и центрифугированием. В результате получена белковая масса без характерных примесей. Состав белковых комплексов изучали методом хромато-масс-спектрометрии.

В водном извлечении методом БХ в присутствии стандартных образцов установлено доминирующее содержание α -аминокислот (тирозин, L-цистеин, изолейцин), альдоз, окси- и фенолокислот. Сопутствующие вещества отделяли реэкстракцией и последующим сравнением со стандартными образцами. Сумма аминокислот составляет 3,83%.

Список литературы

1. Овчинников А., Биоорганическая химия. 1987. С. 11
2. А. Федоров, Растительные ресурсы СССР. Т. 1. 1984. С. 272

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЛИГНИНА МНОГОКРАТНОЙ ВАРКОЙ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В ГИДРОТРОПНОМ РАСТВОРЕ

Денисова М. Н.

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, г. Бийск

aniram-1988@mail.ru

Основным преимуществом технологии гидротропной переработки растительного сырья является экологическая безопасность процесса получения целлюлозы и лигнина. Гидротропная варка не задействует вредных реагентов, следовательно, не имеет токсичных и опасных отходов производства. Используемая в промышленных масштабах сульфатная варка сопровождается образованием большого количества вредных отходов производства, которые влияют на экологическую обстановку нанося огромный урон окружающей среде, что влечет за собой большие затраты на природовосстановительные работы. Настоящая технология отличается от применяемых в промышленности тем, что предполагает использование экологически безопасного варочного реагента – бензоата натрия, известного как пищевая добавка Е 211. Выбор бензоата натрия обусловлен его стабильностью в воде при температуре более 300 °С, реагент не вызывает коррозии, при закислении бензойная кислота диссоциирует слабо не снижая рН раствора и не влияя на гидролиз целлюлозы.

Кроме того, отличительной характеристикой гидротропной технологии комплексной переработки растительного сырья является возможность многократной варки сырья в одном варочном растворе. При сульфатном способе это не представляется возможным, так как варочный раствор теряет свою эффективность уже после первой варки. В процессе проведения гидротропных варок при насыщении варочного раствора лигнином его регенерация не представляет сложностей. Рециклизация варочного реагента уменьшает объем используемых реактивов, что существенно сокращает издержки.

Основными параметрами, определяющими характеристики гидротропной технологии получения целлюлозы и лигнина, является максимальный коэффициент использования сырья. При гидротропном способе он составляет более 60 % (результаты, полученные при использовании недревесного сырья).

В качестве источников получения целлюлозы и лигнина гидротропным способом используют недревесное растительное сырье: энергетические культуры (мискантус) и растительные отходы сельскохозяйственной переработки, которые не находят дальнейшего применения в производстве, а сжигаются на полях или запахиваются. Ежегодный объем сельскохозяйственных отходов составляет свыше 200 млн т. При сульфатной варке в промышленных масштабах используется древесина, что приводит к сокращению лесных площадей, вследствие чего ухудшается экологическая ситуация. Объемы лесовосстановления не успевают за объемами потребляемой промышленностью древесины (дереву необходимо 50-70 лет, чтобы достичь зрелости, а травяное сырье возобновляется ежегодно).

В рамках работы [1] проведено исследование однократной гидротропной варки недревесного сырья, на примере мискантуса и плодовых оболочек овса. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности работ в данном направлении.

Усовершенствование апробированной технологии гидротропной варки растительного сырья путем многократного использования одного гидротропного раствора и его рециклизации предполагает экономию реагентов, и следовательно, уменьшение затрат на проведение процесса варки.

Технология комплексной переработки растительного сырья с получением целлюлозы и лигнина путем многократного использования одного варочного раствора была отработана на мискантусах. Проведена серия из пяти последовательных варок мискантуса в одном гидротропном растворе. В результате получены пять образцов технической целлюлозы с содержанием лигнина 6-8 %. Регенерация варочного раствора, заключалась в разбавлении раствора водой до концентрации 10 %, фильтровании, выпавшего в осадок лигнина и упаривании раствора до исходной концентрации. В результате было выделено 62 % от всего лигнина, перешедшего в раствор из растительного сырья.

Варочный раствор после регенерации был возвращен в процесс варки. Далее цикл из пяти последовательных варок мискантуса уже в регенерированном гидротропном растворе повторился. Полученные пять образцов технической целлюлозы характеризовались содержанием лигнина 7-8 %. После регенерации варочного раствора масса выделившегося из него лигнина составила 60 % от всего лигнина, перешедшего в раствор из растительного сырья.

Таким образом, технология гидротропной переработки растительного сырья путем многократного использования одного варочного раствора позволяет получить образцы целлюлозы мискантуса схожие по основным характеристикам, а также образцы лигнина в количестве не менее 60 % от всего лигнина, перешедшего в раствор из мискантуса.

Список литературы

1. Денисова М.Н. Гидротропная делигнификация недровесного сырья: дис. ... на канд. тех. наук. Бийск. 2014. 137 с.

ИЗУЧЕНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ АНТОЦИАНОВ РЕВЕНЯ ТАТАРСКОГО

Жумагалиева Г. А., Музычкина Р.А., Корулькин Д.Ю.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы

gulsanat25@gmail.com

Антоцианы в растениях определяют окраску цветов и плодов, участвуют в привлечении насекомых-опылителей и защищают растения от избыточной солнечной радиации. Они проявляют антиканцерогенное, противовоспалительное и нейропротекторное действия.[1] Антоцианы листьев и семян ревеня татарского представлены хризантемином (цианидин-3-глюкозид) и цианином (цианидин-3,5-диглюкозид) [2], корни этого растения не изучались.

Объектом нашего исследования являлись корень и листья ревеня татарского (*Rheum tataricum*), собранные в Восточно-Казахстанской области Зайсанского района на западных, южных и северных склонах хребта Саур в 15 км юго-восточнее поселка Сарытерек бассейна реки Кендерлик.

По литературным данным, корни ревеня татарского содержат: углеводы, органические кислоты, фенолы, дубильные вещества, антрахиноны, высшие алифатические углеводороды, а листья: катехины, дубильные вещества, флавоноиды, антоцианы, антрахиноны [3]. Во Флоре Казахстана описаны лишь дубильные свойства корней ревеня татарского [4].

Целью данной работы являлось изучение качественного и количественного составов флавоноидов в корнях и листьях ревеня татарского и отработка технологической блок-схемы выделения антоцианов на ее основе.

По результатам проведенных исследований в сырье методом фитоанализа установлен качественный состав основных групп БАВ (аминокислоты, флавоноиды, антрахиноны, углеводы, алкалоиды, ксантоны, дубильные вещества, катехины, антоцианы).

Количественное содержание суммы флавоноидов, в пересчете на кверцетин; в корнях западного и южного склона – 1,7 и 3,3 %, в листьях – 2,6 и 2,3% соответственно, содержание суммы антоцианов, в пересчете на цианидин-3,5-диглюкозид; в корнях западного и южного склона – 0,09 и 0,16 %, в листьях – 0,027 и 0,032% соответственно.

Список литературы

1. Карабанов И.А. Флавоноиды в мире растений. 1976. С. 30–45
2. Чумбалов Т.К., Нургалиева Г. Антоцианы ревеня татарского. 1968. С. 93–95
3. Федоров А. Растительные Ресурсы СССР. 1985. Т. I. С. 275
4. Флора Казахстана. 2001. Т. I.С. 42

ФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ РАЗРАБОТКА ЛЕКАРСТВЕННОЙ СУБСТАНЦИИ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Касымова Д.Т., Жусупова Г.Е.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы

k_dariya_@mail.ru

Разработка лекарственных препаратов, имеющая своей целью их промышленный выпуск, невозможна без согласования научной идеи и технологии с регламентируемыми GMP правилами производства. Кооперация действий научно-исследовательских институтов и учреждений с производством доводят научную идею до практического применения.

Целью деятельности научных институтов является создание фармацевтической разработки и обеспечение трансфера технологии [1]. В данной работе проведена фармацевтическая разработка лекарственной субстанции, полученной на основе растительного сырья из растений вида *L. gmelinii* в соответствии с требованиями GMP. Фармацевтическая разработка представляет собой дизайн продукта и процесса его производства для достижения планируемой безопасности и эффективности фармацевтического продукта [2].

В соответствии с требованиями Государственной Фармакопеи Республики Казахстан, гармонизированной с Европейской Фармакопеей [3,4], установлена подлинность и доброкачественность исследуемого растительного сырья. Результаты определения компонентного состава основных групп биологически активных веществ (БАВ) в растениях и полученной на их основе субстанции позволяют судить о широком их разнообразии, но

особенно примечательно высокое содержание в них дубильных веществ – до 13 % в растительном сырье и не менее 27 % в субстанции, выделенной в виде сухого экстракта.

Для получения субстанции на основе исследуемого сырья его подвергали сушке, измельчению и водно-спиртовой экстракции с последующим концентрированием экстрагента досуха. Для получения надежных и воспроизводимых результатов технологического процесса необходим контроль его критических стадий, среди которых были выделены параметры проведения процесса экстракции сырья и концентрирование экстрагента до получения сухого экстракта. Проводили контроль температуры в пределах от 23-25 °С до 50 °С, времени (6–24 часа), кратности экстракции (одна и две), а также природы экстрагента (водные растворы этилового спирта в различной концентрации). Процессы экстракции, концентрирования и сушки для разных партий проводились в максимально приближенных условиях. Для сравнения контрольных партий руководствовались показателями выхода жидкого экстракта и препарата, а также содержанием в них дубильных веществ, определяемых методом УФ–спектроскопии. Максимумы поглощения в УФ–спектре субстанции, полученных при различных условиях ее выделения, сохраняются в областях: 210–214 нм и 270–274 нм, а также совпадают с таковыми для танина, что позволяет использовать его в качестве образца сравнения для количественного анализа. Прослеживалась явная зависимость условий технологического процесса получения конечного продукта с содержанием действующих БАВ в нем, на основании чего была выявлена оптимальная схема технологического процесса получения субстанции, пригодная для ее трансфера в производство. Выход субстанции составил 28 % с содержанием дубильных веществ 270 мг/г препарата.

Подтверждены биологическая безопасность выделенной субстанции и ее высокая антиоксидантная активность.

Список литературы

1. Береговых В.В., Спицкий О.Р. Перенос технологий при создании производства лекарственного средства // Вестник РАН. 2013. № 12. С. 49-57.
2. Надлежащая производственная практика лекарственных средств. Киев: Морион, 1999. 896 с.
3. Государственная фармакопея Республики Казахстан. Т.1. - Алматы: Изд-ий дом «Жибек жолы», 2008. 592 с.
4. European Pharmacopoeia. Strasburg, 2001. 1705 p.

ЭНЗИМНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ СУБСТРАТОВ

Макарова Е. И.

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, г. Бийск

massl@mail.ru

В настоящее время не существует универсального способа переработки целлюлозосодержащего сырья в глюкозные гидролизаты – доброкачественные питательные среды для культивирования широкого круга микроорганизмов.

Цель работы – разработка ферментативного способа получения глюкозы из целлюлозосодержащих субстратов.

В работе [1] проводились исследования по определению способа предварительной обработки мискантуса и плодовых оболочек овса, при котором обеспечивается максимальная реакционная способность полученных субстратов к ферментативному гидролизу. В качестве способов предварительной обработки были рассмотрены: гидротермобарическая обработка, гидротропная варка, химическая обработка разбавленным раствором кислоты или щелочи. Установлено, что максимальные выходы глюкозы (95–100 %) могут быть получены при гидролизе продуктов обработки мискантуса и плодовых оболочек овса, полученных химической обработкой в одну стадию разбавленным раствором гидроксида натрия. При этом упрощается процесс получения субстратов, обладающих высокой реакционной способностью к ферментативному гидролизу.

Для перехода от лабораторных реакторов к ферментерам больших объемов необходимо было исследовать ферментативный гидролиз продуктов предварительной обработки при высоких концентрациях субстрата. На модели продукта щелочной делигнификации плодовых оболочек овса было установлено, что при повышении начальной концентрации субстрата от 30 до 105 г/л конечная концентрация глюкозы в гидролизате увеличивается от 28 до 80 г/л, но при этом ее выход уменьшается от 83 до 68 %. Резкое снижение выхода глюкозы при увеличении концентрации субстрата свыше 60 г/л вызвано трудностями при перемешивании системы, в результате чего целлюлазы имели ограниченную подвижность из-за адсорбции на пористой структуре волокон целлюлозы, а также частичным ингибированием ферментов избытком субстрата.

С целью увеличения концентрации и выхода глюкозы в гидролизатах был исследован ферментативный гидролиз продукта щелочной делигнификации плодовых оболочек овса при высокой концентрации субстрата (150 г/л) с последовательным внесением свежих порций субстрата через определенные промежутки времени (8 ч, 16 ч, 32 ч). Характеристики субстрата представлены в таблице 1. Для сравнения производился контрольный опыт с внесением всей навески субстрата в начале процесса. Для ферментативного гидролиза использовались коммерческие ферментные препараты, из которых была составлена высокоэффективная мультиэнзимная композиция – комплекс целлюлазных, ксиланазных и β -глюканазных ферментов. Параметры процесса: температура – 45 ± 2 °С, pH $4,6\pm 0,3$, постоянное перемешивание на горизонтальной перемешивающей платформе с частотой колебаний 150 мин^{-1} , Продолжительность гидролиза 72 ч.

Таблица 1. Характеристики субстрата

Показатель	Массовая доля, %
α -целлюлоза	88,1
Пентозаны	4,5
Лигнин	6,8
Зола	0,6

Максимальная концентрация глюкозы и ее выход получены при ферментативном гидролизе с добавлением свежих порций субстрата через каждые 8 ч – 118 г/л и 76,3 % (от содержания гидролизуемых компонентов в субстрате) соответственно. При одновременном внесении всей порции субстрата концентрация и выход глюкозы близки к максимальным – 66,5 г/л и 71,8 %, однако вносились дополнительные порции мультиэнзимной композиции через 8, 16 и 24 ч гидролиза, т.к. не происходило разжижения системы, соответственно перемешивания и гидролиза субстрата. Увеличение расхода ферментных препаратов крайне нежелательно, т.к. этот показатель определяет стоимость процесса при его масштабировании. Увеличение интервала подачи субстрата до 16 и 32 ч привело к снижению степени конверсии субстрата до 70 и 54 % соответственно.

Разработан энзимный способ получения глюкозы из целлюлозосодержащего сырья, позволяющий получить максимальные значения концентрации и выхода глюкозы (118 г/л и 76 % соответственно), включающий предварительную обработку сырья разбавленным раствором гидроксида натрия и дальнейший ферментативный гидролиз продукта щелочной

делигнификации при высокой концентрации субстрата (150 г/л) с последовательным внесением свежих порций субстрата через каждые 8 ч.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Главного управления экономики и инвестиций Алтайского края в рамках научного проекта № 16-48-220983 «р_сибирь_а».

Список литературы

1. Макарова Е.И. Биоконверсия непищевого целлюлозосодержащего сырья: энергетических растений и отходов АПК: дис. ... канд. технич. наук. Щелково, 2015. 161 с.

ТЕХНОЛОГИЯ ЭКСПРЕССНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ИНУЛИНА ИЗ КОРНЕЙ ЛОПУХА ОБЫКНОВЕННОГО

Мындра А.А., Дьякова Н.А.

Воронежский государственный университет, г. Воронеж

ann6122@yandex.ru

Корни лопуха большого широко используются в медицине как мочегонное, желчегонное, жаропонижающее, противовоспалительное, антибактериальное, иммуностимулирующее и антиоксидантное средство. Используются корни лопуха большого внутрь - в виде отвара, и наружно - в виде орошения, промывания, влажных повязок. Таким образом, в медицинских и фармацевтических целях используются водные извлечения из лекарственного растительного сырья, а фармакологический эффект обусловлен водорастворимыми соединениями, основу которых составляет инулин (до 45 %) [1,2].

Предварительный анализ литературных данных выявил, что наиболее эффективным является способ извлечения инулина из измельченных корней лопуха большого с помощью исчерпывающей экстракции. Сырье, измельченное до 2 мм, заливают водой и подвергают исчерпывающей экстракции в течение 3–5 сут. Полученный раствор обрабатывают 96 % этиловым спиртом и осаждают инулин при температуре -18 °С. Однако значительная длительность процесса делает его малоприменимым в фармацевтической практике и требует дальнейших исследований [3].

Одним из перспективных физических методов воздействия на вещества с целью интенсификации технологических процессов является метод, основанный на использовании

механических колебаний ультразвукового диапазона [4,5]. Для интенсификации процесса извлечения ВРПС нами решено было применять ультразвуковую ванну «Град 40-35» с частотой 35 КГц. При разработке методики варьировали степень измельчения сырья, температурными режимами экстрагирования, кратностью и длительностью экстрагирования, соотношением сырья и экстрагента.

Количественное определение ВРПС в корнях лопуха большого проводили тоекратно, варьируя степень измельчения сырья и температурой ультразвуковой ванны. Экстрагирование сырья проводили в соотношении с растворителем 1:30 по 30 мин с последующим осаждением аликвоты извлечения тоекратным количеством 95 % спирта. Фильтрацию осадка проводили через 60 мин выдерживания в условиях морозильной камеры при температуре $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ через предварительно высушенный и взвешенный беззольный бумажный фильтр, проложенный в стеклянный фильтр ПОР 16 с диаметром 40 мм, под вакуумом при остаточном давлении 0,4 – 0,8 атм, и высушиванием фильтра при температуре $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы. Оптимальные результаты экстрагирования получены при измельчении сырья до 0,2 – 0,5 мм и температуре $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, причем эти результаты сопоставимы с данными, полученными по ранее предложенным методикам, где экстрагирование вели в течение не менее 3 сут, что подчеркивает значительную роль температурного и ультразвукового воздействий как интенсификаторов процесса.

Дальнейшие исследования проводились при температуре $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ с использованием сырья, измельченного до 0,2 – 0,5 мм, и были направлены на определение оптимальной кратности и длительности экстракции. Анализ полученных данных показывает, что максимальное извлечение ВРПС из сырья лопуха большого происходит при тоекратной экстракции по 40 мин. Однако близкие значения получены при тоекратной экстракции по 30 мин (различия составляют не более 2 %, что сопоставимо с ошибкой эксперимента), а экономия времени на анализ составляет 30 мин. В целях интенсификации процесса данный факт позволяет рекомендовать для количественного определения ВРПС в корнях лопуха большого тоекратную экстракцию по 30 мин.

Важным фактором, влияющим на процесс экстракции, является также соотношение сырья и экстрагента. Результаты исследований, проведенных при тоекратном экстрагировании сырья с размером частиц 0,2 – 0,5 мм при температуре $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ по 30 мин при варьировании соотношением сырья и экстрагента показали, что оптимальным при экстрагировании ВРПС из корней лопуха большого является соотношение сырья и экстрагента 1:30.

Проведенные исследования позволяют предложить следующую методику извлечения инулина из корней лопуха обыкновенного. Аналитическую пробу сырья измельчают до размера частиц 0,2 - 0,5 мм. Около 1 г (точная навеска) измельченного сырья помещают в колбу вместимостью 50 мл, прибавляют 30 мл воды очищенной, нагретой до температуры кипения, помещают в ультразвуковую ванну с частотой 35 КГц при температуре 80 °С, экстрагируют 30 мин. Экстракцию повторяют ещё 2 раза, прибавляя по 30 мл воды. Водные извлечения объединяют и фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 мл через 10 слоев марли, вложенной в стеклянную воронку диаметром 5 см и предварительно промытой водой очищенной. Фильтр промывают водой и доводят объём раствора до метки (раствор А). 25 мл раствора А помещают в коническую колбу на 100 мл, прибавляют 75 мл 95 % спирта этилового, перемешивают, охлаждают в морозильной камере при температуре -18°С в течение 1 ч. Затем содержимое колбы фильтруют через предварительно высушенный и взвешенный беззольный бумажный фильтр, проложенный в стеклянный фильтр ПОР 16 с диаметром 40 мм, под вакуумом при остаточном давлении 0,4-0,8 атм. Осадок на фильтре последовательно промывают 15 мл раствора 95 % спирта этилового в воде очищенной (3:1), 10 мл смеси этилацетата и 95 % спирта этилового (1:1). Фильтр с осадком сушат сначала на воздухе, затем при температуре 100 - 105 °С до постоянной массы. Содержание ВРПС в пересчёте на абсолютно сухое сырьё вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(m_2 - m_1) * 40000}{m * (100 - W)},$$

где: m_1 – масса высушенного фильтра, г; m_2 – масса высушенного фильтра с осадком, г; m – навеска сырья, г; W – потеря в массе сырья при высушивании, % [1].

Исследования выполнены при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (проект МК-3733.2015.5).

Список литературы

1. Дьякова Н.А. и др. Разработка и валидация экспрессной методики количественного определения водорастворимых полисахаридов в корнях лопуха обыкновенного (*Arctium lappa* L.) // Химико-фармацевтический журнал. 2015. Т. 49. № 9. С. 35–38.
2. Дьякова Н.А. и др. Разработка методики количественного определения водорастворимых полисахаридов и ее валидация // Материалы V Межрегиональной научно-практической конференции с международным участием «Современная фармация: проблемы и перспективы развития». Владикавказ, 2015. С. 45–48

3. Патент 2360927 РФ, МПК С 08 В 37/00, С 08 В37/18 Способ получения инулина из растительного сырья / Е.А. Струпан, О.А. Струпан. № 2007138870/13; заявл. 19.10.2007; опубл. 10.07.2009; Бюл. № 19. 5 с.
4. Дьякова Н.А. и др. Рационализированная методика количественного определения водорастворимых полисахаридов и ее валидация // Вестник ВГУ. Серия: Химия, Биология, Фармация. 2015. №. 2. С. 106-111.
5. Великанова Н.А. и др. Усовершенствование методики количественного определения водорастворимых полисахаридов в листьях подорожника большого// Пути и формы совершенствования фармацевтического образования. Создание новых физиологически активных веществ: Материалы 5-й Международной научно-методической конференции «Фармобразование-2013». Воронеж, 2013. С. 216-220.

**ВЛИЯНИЕ НИТРОПРУССИДА НАТРИЯ НА БИОХИМИЧЕСКИЕ
ПОКАЗАТЕЛИ У ПРОРОСТКОВ ПШЕНИЦЫ *TRITICUM AESTIVUM* L.,
ВЫРАЩЕННЫХ В ПРИСУТСТВИИ КАДМИЯ**

Рахматуллина С.Р.

Башкирский государственный университет, г. Уфа

r.sveta@inbox.ru

Проблема загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами (ТМ), обусловленная хозяйственной деятельностью человека, на сегодняшний день актуальна. Одним из наиболее токсичных тяжелых металлов для растений является кадмий (Cd). Кадмий ингибирует активность ряда ферментов, нарушает процессы дыхания и фотосинтеза, деления клеток, угнетает рост и развитие растений [1]. Показано, что нитропруссид натрия (SNP) на разных видах растений при действии засоления, тяжелых металлов, гипотермии, перегрева, УФ излучения и осмотиков демонстрировал защитные свойства [2].

В ходе работы было исследовано влияние нитропрусида натрия на биохимические показатели (активность каталазы и пероксидазы, уровень малонового диальдегида) побегов и корней 14-дневных растений пшеницы *Triticum aestivum* L. сорта Казахстанская 10, выращенных в норме и в присутствии кадмия.

ТМ являются мощным индуктором окислительного стресса [3] и образования относительно стабильного продукта перекисного окисления липидов в клетке – малонового диальдегида (МДА) [4]. В ответ на окислительный стресс возрастает активность

антиоксидантных ферментов (каталазы, пероксидазы), что приводит к нейтрализации свободных радикалов и пероксидов. Активация пероксидазной системы при Cd-стрессе является адаптивной реакцией, которую связывают с защитой растения от окислительного стресса. Активация гваяколовых пероксидаз способствует развитию процессов суберинизации и лигнификации.

Установлено, что SNP в присутствии кадмия усиливал активность пероксидазы в побегах в 1,14 раза, а активность каталазы в корнях в 1,17 раза. Содержание МДА при действии кадмия повышалось как в побегах, так и в корнях, что свидетельствует о возникновении состояния окислительного стресса. Нитропруссид натрия снижал уровень МДА как в побегах, так и в корнях в 1,15 и 1,31 раза, соответственно (Рис. 1.), способствуя, тем самым, улучшению антиоксидантного баланса в клетках исследуемых растений.

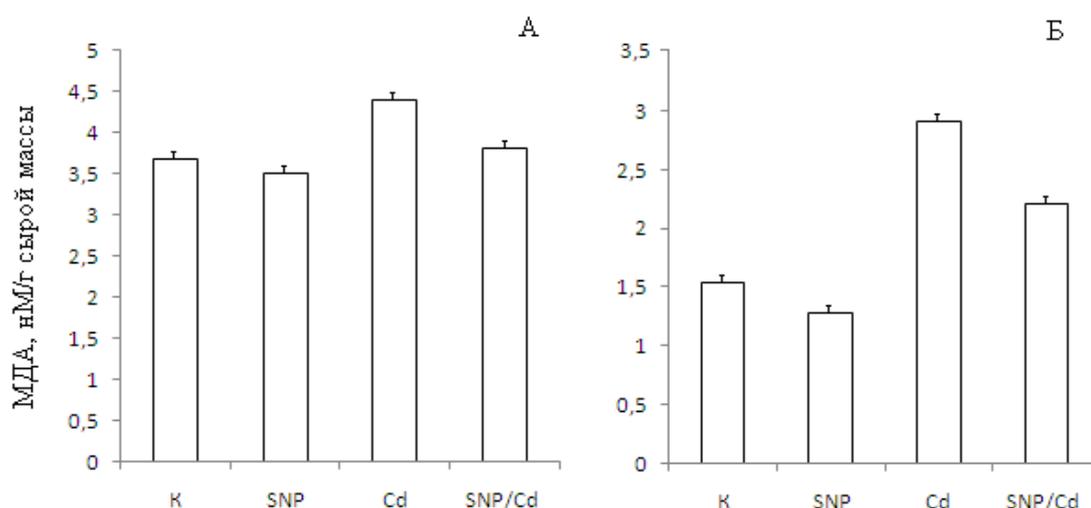


Рис. 1. Влияние нитропруссид натрия на содержание малонового диальдегида (МДА) в побегах (А) и корнях (Б) растений пшеницы в норме и при добавлении в среду кадмия, где К – контроль, SNP – нитропруссид натрия, Cd – кадмий

Нитропруссид натрия оказывает защитное действие в ответ на окислительный стресс, индуцированный токсическим действием ионов кадмия.

Список литературы

1. Siedlecka A., Krupa Z. Cd/Fe Interaction in Higher Plants – Its Consequences for the Photosynthetic Apparatus // *Photosynthetica*. 1999. V. 36. P. 321–331.
2. Бояршинов А.В., Асафова Е.В. Стрессовые реакции листьев пшеницы на обезвоживание: участие эндогенного NO и эффект нитропруссид натрия // *Физиология растений*. 2011. Т. 58. № 6. С. 891–897.

3. Foyer C.H., Noctor G. // Antioxidants and Redox Signaling / Eds. B. Buchanan, K.-J. Dietz, T. Pfannschmidt. 2009. V. 11. № 4. P. 851–890.
4. Гильванова И.Р., Еникеев А.Р., Степанов С.Ю., Рахманкулова З.Ф. Участие салициловой кислоты и оксида азота в защитных реакциях растений пшеницы при действии тяжелых металлов // Прикладная биохимия и микробиология. 2012. Т. 48. № 1. С. 1–6.

**ВЛИЯНИЕ НИТРОПРУССИДА НАТРИЯ НА РОСТОВЫЕ И ФИЗИОЛОГИЧЕСКИЕ
ПОКАЗАТЕЛИ У ПРОРОСТКОВ ПШЕНИЦЫ *TRITICUM AESTIVUM* L.
ВЫРАЩЕННЫХ В ПРИСУТСТВИИ КАДМИЯ**

Рахматуллина С.Р., Еникеев А.Р.

Башкирский государственный университет, г. Уфа

r.sveta@inbox.ru

В условиях развития промышленности и повышенного антропогенного загрязнения возникает проблема устойчивости высших растений, которая на сегодняшний день является одной из самых приоритетных в современной биологии. Особое место среди многочисленных загрязнителей отведено тяжелым металлам (ТМ), приводящим к нарушениям физиолого-биохимических процессов и показателей в клетках. Известно, что все металлы в высоких концентрациях подавляют рост и влияют на жизнеспособность растений, нарушают физиолого-биохимические процессы в клетках [1]. Одним из наиболее токсичных тяжелых металлов для растений является кадмий (Cd). Кадмий угнетает рост и развитие растений; нарушает процессы дыхания и фотосинтеза, деления клеток, ингибирует активность ряда ферментов [2, 3]. Нитропруссид натрия (SNP) на разных видах растений при действии засоления, тяжелых металлов, гипотермии, перегрева, УФ излучения и осмотиков демонстрировал защитные свойства [4].

Установлено, что у растений, выращенных в присутствии кадмия, наблюдалось снижение ростовых параметров; использование экзогенного нитропрусида натрия увеличивало накопление сырой массы как надземной, так и подземной частей растений пшеницы (в 1,068 и 1,082 раза соответственно). Известно, что кадмий угнетает рост и развитие растений [5]. Выявлено, что у растений, выращенных в присутствии кадмия, нитропруссид натрия увеличивал накопление сухой массы как побегов, так и корней растений пшеницы (в 1,098 и 1,31 раза соответственно). Следует отметить, что нитропруссид

натрия у растений выращенных в присутствии кадмия увеличивал относительную скорость роста (RGR) в 1,16 раза (Рис. 1.).

Нитропруссид натрия в присутствии кадмия стимулировал суммарное темновое дыхание в целом растении незначительно. В ходе экспериментов рассчитывали соотношение дыхательных затрат иgrossфотосинтеза ($\Sigma R/Pg$). В разных вариантах соотношение $\Sigma R/Pg$ было различным: в контроле – 31,97 %; на нитропруссиде натрия – 33,68 %; в присутствии кадмия – 59,36 %; в присутствии кадмия и SNP – 50,39 %. В ходе ингибиторного анализа было выявлено, что под влиянием нитропруссиды натрия в присутствии кадмия доля цитохромного пути дыхания усиливалась в побегах, а доля альтернативного пути дыхания – в корнях.

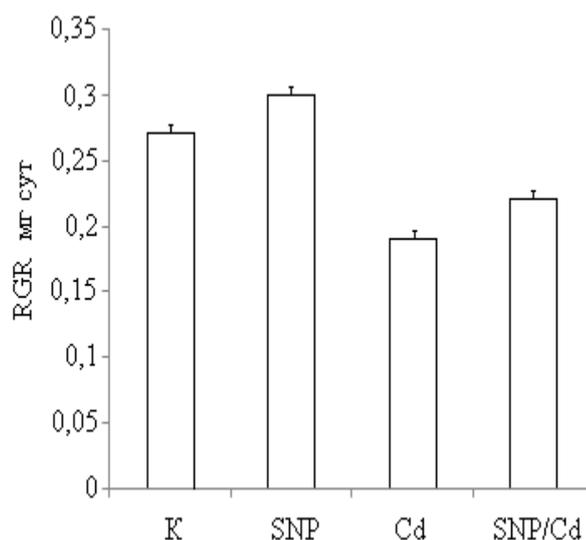


Рис. 1. Влияние кадмия и нитропруссиды натрия на относительную скорость роста (RGR) у растений пшеницы в норме и при добавлении в среду кадмия, где К – контроль; SNP – нитропруссид натрия; Cd – кадмий

Нитропруссид натрия предотвращает губительное для роста растений токсическое действие кадмия, стимулирует относительную скорость роста, активизирует более энергетически выгодный цитохромный путь дыхания.

Список литературы

1. Малева М.Г., Некрасова Г.Ф., Борисова Г.Г., Чукина Н.В., Ушакова О.С. Влияние тяжелых металлов на фотосинтетический аппарат и антиоксидантный статус элодеи // Физиология растений. 2012. Т. 59. № 2. С. 216–224.

2. Клаус А.А., Лысенко Е.А., Холодова В.П. Рост растений кукурузы и накопление фотосинтетических пигментов при кратко- и долгосрочном воздействии кадмия // Физиология растений. 2013. Т. 60. № 2. С. 246–256.
3. Siedlecka A., Krupa Z. Cd/Fe Interaction in Higher Plants – Its Consequences for the Photosynthetic Apparatus // Photosynthetica. 1999. V. 36. P. 321–331.
4. Бояршинов А.В., Асафова Е.В. Стрессовые реакции листьев пшеницы на обезвоживание: участие эндогенного NO и эффект нитропруссид натрия // Физиология растений. 2011. Т. 58. № 6. С. 891-897.
5. Sanita di Toppi L., Gabrielli R. Response to Cadmium in Higher Plants // Environ. Exp. Bot. 1999. V. 41. P. 105–130.

ТЕХНОЛОГИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ СУБСТАНЦИИ ИЗ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ РАСТЕНИЙ «ДУШИЦЫ» (ORIGANUM)

Узакбай Сандугаш Амирасиловна

Казахский национальный университет имени аль-Фараби

E-mail: sandu_0793@mail.ru

Целью данного исследования является анализ липофильных веществ Казахстанских вида растения рода *Origanum*.

Объектом нашего исследования является надземная часть данного вида растения, собранная в период цветения в 2015 г. в Алматинской области.

Душица обыкновенная – многолетнее корневищное травянистое растение с четырехгранными стеблями высотой до 60 см. Цветки мелкие, фиолетово пурпурные, в густых щитках. Произрастает в европейской части СНГ на открытых местах, полянах, придорожных склонах [1].

Душица широко применяется в народной и научной медицине. Она возбуждает аппетит, стимулирует деятельность кишечника, улучшает пищеварение, особенно при секреторной недостаточности желудочно-кишечного тракта, снимает тошноту, рвоту, укрепляюще действует при легких заболеваниях нервной системы [2].

Показатели доброкачественности составили: влажность – 7,14%, зольность- 1,00%, зольность нерастворимая в 10 %-ном HCl – 0,92 %, сумма экстрактивных веществ, извлеченных 50 %-ным спиртом – 3,34 %.

Макро- и микро- элементный составы определены методом многоэлементного атомно-эмиссионного спектрального анализа в РГП «Институт проблем горения» (г. Алматы). В составе золы надземной части Душицы обыкновенной (*Origanum vulgare*) были обнаружены четыре макроэлемента (мкг/мл): К-325.630; Na-3.8446; Mg-24.87; Са-57.6625 и шесть микроэлементов (мкг/мл): Cu-0.4203; Zn-0.4106; Cd-0.0481; Fe-1.8404; Ni-0.779; Mn-0.2864.

Таким образом, идентифицированы аминокислоты, каротиноиды, оксикислоты, фенолоксислоты, дубильные вещества, антрахиноны, антоцианы, флаваноиды различного типа, углеводы, полисахариды, алкалоиды и их соли.

Из надземной части душицы были извлечены эфирные масла перегонкой водяным паром с помощью ГХ-МС метода. Было выделено 50 соединений. Выход эфирного масла из всей трав душицы составил 1,2 %. Также, были определены 43 летучих компонента, среди которых основными составляющими являются докозен-1 (69,85 %), бета-ситостерол (5,26 %), нонадекан (2,59 %), гептакозан (2,47 %), гептакозан (1,52 %), 1-гексадецен (1,35 %), бензойная кислота, гексадецил эфир (1,31 %), 5 α -холеста-8-ен-3-ол (1,12 %).

Эфирное масло этого растения обладает успокаивающим свойством, устраняющим страх и невроз. Оно оказывает противовирусное и антибактериальное действие при гриппе, простуде и герпесе. При помощи этого масла можно попрощаться с зубной болью. Масло душицы применяют при воспалении дыхательных путей, потому что оно устраняет процессы воспаления и нормализует дыхание, оказывая отхаркивающее воздействие. Эфирное масло применяют внутрь, наружно, и для принятия ванн [3].

Список литературы

1. Карлук В.В. Фармакогнозия. Минск: БГУ, 2011. С. 150
2. Папанов А. В., Антонова В. И., Сусллова Т. А., и др. Ресурсоведческая характеристика лекарственных растений Вологодской области. Вологда: 38 с.
3. Минович В.М., Коненкина Т.А., Федосеева Г.М., Головных Н.Н., Исследование качественного состава эфирного масла душицы обыкновенной, произрастающей в Восточной Сибири // Химия растительного сырья. 2008. №2. С. 61–64.

ТЕХНОЛОГИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ ИЗ КОРНЕЙ ОДУВАНЧИКА ЛЕКАРСТВЕННОГО

Шушунова Т.Г., Мындра А.А., Дьякова Н.А.

Воронежский государственный университет, г. Воронеж

tpodlipaeva@mail.ru

В медицинских и фармацевтических целях используются преимущественно водные извлечения из корней одуванчика лекарственного, а фармакологический эффект обусловлен водорастворимыми соединениями, основу которых составляют водорастворимые полисахариды (ВРПС), представленные инулином (до 30%) [1,2].

Известен способ получения инулина из измельченных корней одуванчика лекарственного с помощью исчерпывающей экстракции, когда корни одуванчика лекарственного промывают, подсушивают и измельчают до размера 2 мм, заливают водой и подвергают исчерпывающей экстракции в течение 3–5 суток. Полученный раствор обрабатывают 96%-ным этиловым спиртом и осаждают инулин при температуре ниже -15°C . Недостатком данного способа является длительность процесса [3].

Задачей настоящего исследования являлась доработка метода выделения ВРПС из корней одуванчика лекарственного с целью увеличения выхода целевого продукта и сокращения длительности процесса извлечения водорастворимых полисахаридов.

Одним из перспективных физических методов воздействия на вещества с целью интенсификации технологических процессов является метод, основанный на использовании механических колебаний ультразвукового диапазона [4,5]. Для интенсификации процесса извлечения ВРПС нами решено было применять ультразвуковую ванну «Град 40-35» с частотой 35 КГц. При разработке методики варьировали степень измельчения сырья, температурными режимами экстрагирования, кратностью и длительностью экстрагирования, соотношением сырья и экстрагента. Результаты определений приведены в таблицах 1–3.

Таблица 1. Результаты количественного определения инулина (%) в корнях одуванчика лекарственного при варьировании степенью измельчения сырья и температурой

Степень измельчения сырья, мм	0,2-0,5	0,5-1,0	1,0-2,0
Температура ультразвуковой бани, °С			
60	18,39±0,41	14,37±0,41	12,03±0,42
70	23,29±0,38	20,81±0,59	17,19±0,39
80	32,89±0,32	27,74±0,38	21,37±0,31

Таблица 2. Результаты количественного определения инулина (%) в корнях одуванчика лекарственного при варьировании кратностью и длительностью экстрагирования

Длительность экстракции, мин.	Кратность экстракции		
	1	2	3
30	12,34±0,36	19,39±0,52	25,45±0,43
40	16,95±0,37	23,63±0,41	32,89±0,32
50	17,17±0,46	24,54±0,47	29,42±0,42

Таблица 3. Результаты количественных определений инулина (%) в корнях одуванчика лекарственного при варьировании соотношением сырья и экстрагента

Соотношение сырья и экстрагента	Содержание водорастворимых полисахаридов, %
1:5	16,74±0,58
1:10	32,89±0,32
1:15	27,09±0,52
1:20	23,52±0,59

Комплекс проведенных экспериментальных работ дает возможность предложить следующую методику количественного определения ВРПС в корнях одуванчика лекарственного.

Аналитическую пробу сырья измельчают до размера частиц 0,2 – 0,5 мм. Около 1 г (точная навеска) измельченного сырья помещают в колбу вместимостью 25 мл, прибавляют 10 мл воды очищенной, нагретой до температуры кипения, помещают в ультразвуковую ванну с частотой 35 КГц при температуре 80 °С, экстрагируют 40 мин. Экстракцию повторяют еще два раза, прибавляя по 10 мл воды. Водные извлечения объединяют и фильтруют в мерную колбу вместимостью 50 мл через 10 слоев марли, вложенной в стеклянную воронку диаметром 5 см и предварительно промытой очищенной водой. Фильтр промывают водой и доводят объем раствора до метки (раствор А). 5 мл раствора А помещают в коническую колбу на 25 мл, прибавляют 20 мл 95 %-ного спирта этилового, перемешивают, охлаждают в морозильной камере при температуре -18°С в течение 1 ч. Затем содержимое колбы фильтруют через предварительно высушенный и взвешенный беззольный бумажный фильтр, проложенный в стеклянный фильтр ПОР 16 с диаметром 40 мм, под вакуумом при остаточном давлении 0,4–0,8 атм. Осадок на фильтре последовательно промывают 15 мл раствора 95 %-ного спирта этилового в воде очищенной (3:1), 10 мл смеси этилацетата и 95 % спирта этилового (1:1). Фильтр с осадком сушат сначала на воздухе,

затем при температуре 100 – 105 °С до постоянной массы. Содержание ВРПС в пересчёте на абсолютно сухое сырьё вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(m_2 - m_1) * 100000}{m * (100 - W)},$$

где m_1 – масса высушенного фильтра, г; m_2 – масса высушенного фильтра с осадком, г; m – навеска сырья, г; W – потеря в массе сырья при высушивании, %.

Исследования выполнены при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (проект МК-3733.2015.5).

Список литературы

1. Дьякова Н.А. и др. Рационализированная методика количественного определения водорастворимых полисахаридов и ее валидация // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология., Фармация. 2015. №. 2. С. 106-111.
2. Дьякова Н.А. и др. Разработка методики количественного определения водорастворимых полисахаридов и ее валидация // Материалы V Межрегиональной научно-практической конференции с международным участием «Современная фармация: проблемы и перспективы развития». Владикавказ: 2015. С. 45–48
3. Патент 2351166 РФ, МПК A23L 1/236, A61K 36/00 Способ получения инулина из одуванчика лекарственного / Е.А. Струпан, О.А. Струпан. - № 2007138868/13, заявл. 19.10.2007; опубл. 10.04.2009; Бюл. № 10. 5 с.
4. Дьякова Н.А. и др. Разработка и валидация экспрессной методики количественного определения водорастворимых полисахаридов в корнях лопуха обыкновенного (*Arctium lappa* L.) // Химико-фармацевтический журнал. 2015. Т. 49. №9. С. 35-38.
5. Великанова Н.А. и др. Усовершенствование методики количественного определения водорастворимых полисахаридов в листьях подорожника большого // Пути и формы совершенствования фармацевтического образования. Создание новых физиологически активных веществ: Материалы 5-й Международной научно-методической конференции «Фармобразование-2013». Воронеж. 2013. С. 216-220.

Авторский указатель

- Адигамова М.В. – 7
Александрова Г.П. – 47
Андина А.В. – 72
Ахметова А.Ю. – 10
Ахметова Р.Т. – 10
Бабкина Т.А. – 73
Байбакова О.В. – 190
Банина О.А. – 115
Бараева Л.Р. – 10, 180
Белая Е.А. – 78
Белый В.А. – 136
Белов Т.Г. – 168
Белых Д.В. – 165
Беляев И.М. – 12
Бобрева Л.А. – 118
Борисова Р.В. – 13
Брежнева Т.А. – 149, 151
Букенов Б.О. – 121
Буравлев Е.В. – 122
Бутин В.А. – 41
Ваганов-Вилькинс А.А. – 16, 19
Вартанян М.А. – 81
Ведягин А.А. – 84
Вершинин Д.И. – 29
Висурханова Я.А. – 22, 61
Волкова Н.Е. – 26
Гаврилова Л.Я. – 26
Галайда А.П. – 26
Гатина Э.Н. – 75
Геньш К.В. – 191
Герасимов Р.И. – 29
Гисматулина Ю.А. – 125
Гит С.М. – 32
Гладышева Е.К. – 193
Глушков В.А. – 131
Голиков А.Н. – 13
Грибова В.В. – 35
Григорович Ю.Ю. – 195
Григорьев И.А. – 146, 186
Гришко В.В. – 139
Грязнова М.С. – 78
Гурьева Я.А. – 127
Гырдымова Ю.В. – 129
Денисов М.С. – 131
Денисова М.Н. – 196
Дикусар Е.А. – 169, 171
Дьякова Н.А. – 203, 212
Еникеев А.Р. – 208
Жук Н.А. – 41
Жумагалиева Г.А. – 198
Жусупова Г.Е. – 199
Засовская М.А. – 134
Зубова С.А. – 177
Иванова Н.М. – 22
Изместьев Е.С. – 154
Кабанова А.В. – 35, 61
Казакова О.Б. – 160
Казаковцева А.А. – 55
Каминский В.А. – 72
Камнева Н.Н. – 80
Канева М.В. – 136
Канцеров К.А. – 98
Касымова Д.Т. – 199
Катраков И.Б. – 157
Квашнина Т.С. – 68
Кирсанова С.В. – 81
Киселев М.М. – 81
Клепикова С.С. – 182
Клюев А.Ю. – 143
Козлов Н.Г. – 143
Кокатев А.Н. – 38
Кокшарова Л.А. – 41
Колосов П.В. – 141
Коньшева А.В. – 139
Королева А.А. – 182
Королева М.С. – 42, 46
Корулькин Д.Ю. – 121, 195, 198
Косьянов Д.Ю. – 43
Краснов А.Г. – 46
Кривошапкин П.В. – 84, 88, 90, 93, 96, 105

Кривошапкина Е.Ф. – 84, 88, 90, 96, 105
Крупянский Д.С. – 58
Кувшинова Л.А. – 136
Кукина Т.П. – 191
Курланова С.В. – 141
Кучева Е.И. – 88
Кучин А.В. – 122, 177, 182
Латышевич И.А. – 143
Лебедева Е.В. – 86
Лезов А.А. – 86
Лемешев Д.О. – 55
Лесничая М.В. – 47
Лобов А.Н. – 160
Логинов Д.В. – 109
Логинова С.В. – 173
Лукин Е.С. – 32
Лукиянчук И.В. – 7
Макарова Е.И. – 201
Макарова Е.Н. – 183
Малиненко В.П. – 98, 101
Мамонтова Н.В. – 146
Маркова Е.Б. – 49, 54
Маркин В.И. – 141, 157
Мартаков И.С. – 88, 90
Мартакова Ю.В. – 86
Масленникова Т.П. – 75
Медянкина И.С. – 91
Мелехин А.К. – 147
Мироненко Н.В. – 149, 151
Миронова С.Н. – 13
Мирочник А.Г. – 72
Митусова К.А. – 106
Михайлов В.И. – 90, 93
Мишаков И.В. – 96
Модин С.Ю. – 51
Морозов С.В. – 146, 186
Морозова В.П. – 7
Музаппарова А.А. – 22
Музычкина Р.А. – 121, 195, 198
Мындра А.А. – 203, 212
Нажарова Н.Л. – 68
Неведина Н.В. – 155
Неджепов И.Н. – 96
Низамов И.С. – 168
Низамов И.Д. – 168
Одинцова М.В. – 54
Омарова А.С. – 121
Охлопкова Т.А. – 13
Павленко Н.А. – 22
Павлоградская Л.В. – 131
Пестова С.В. – 154
Петров М.П. – 86
Пискайкина М.М. – 46
Плешкова О.Г. – 155
Попова М.С. – 157
Попова Н.А. – 32
Попцов А.И. – 160
Порозова С.Е. – 111
Прант Д.П. – 162
Прокопович П.Ф. – 98, 101
Прокопчук Н.Р. – 143
Протасов Д.Н. – 29
Расова Т.Д. – 105
Рахматуллина С.Р. – 206, 208
Решетняк Е.А. – 80
Рисухина А.И. – 80
Рочева Т.К. – 165
Руднев В.С. – 7
Рычков Ю.И. – 105
Сабахова Г.И. – 180
Сабирзянова Г.Р. – 168
Сафронова Т.А. – 38
Селеменев В.Ф. – 149, 151
Семенова Е.А. – 169, 171
Сенина М.О. – 56
Серов Ю.М. – 49
Скорикова Н.С. – 58
Смирнов М.В. – 173
Смусева С.О. – 149, 151
Соболева Е.А. – 61
Спирихин Л.В. – 160
Старцева А.А. – 26
Стёпин С.Г. – 169
Судариков Д.В. – 115, 129, 147
Сукрушева О.В. – 177
Сухов Б.Г. – 47
Теплякова Т.В. – 155

Титова А.В. – 106
Толмачева И.А. – 139
Тоомпуу Е.С. – 178
Торлопов М.А. – 86, 88, 90, 93
Трофимов Б.А. – 47
Туктарова А.И. – 10, 180
Тулышева Е.А. – 191
Турбанов А.А. – 109
Узакбай С.А. – 210
Фадеева Т.В. – 47
Федоров А.А. – 101
Федорова И.В. – 182
Фирер А.А. – 81
Фомина Р.Е. – 65
Фофанов А.Д. – 58
Хайбиева В.Ш. – 65
Хауринов А.И. – 65
Хуснутдинова Э.Ф. – 160
Цветков Н.В. – 86
Чежина Н.В. – 41
Черкасов Р.А. – 168
Черняк Е.И. – 146, 186
Чулюков С.П. – 111
Чукичева И.Ю. – 122, 177, 182
Шакиров Т.Р. – 68
Шахматов Е.Г. – 183
Шевченко О.Г. – 122
Шушунова Т.Г. – 212
Щербаков Д.Н. – 155, 191
Юсупова А.А. – 10
Юшкова Ю.В. – 186
Яковлева Н.М. – 38
Яровая О.В. – 55

Научное издание

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НОВЫХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ
(Тезисы докладов VI Всероссийской молодежной научной конференции)

Рекомендовано к изданию ученым советом
Института химии Коми НЦ УрО РАН

Оригинал-макет – Ю.В. Мартакова

Лицензия № 0047 от 10.01.1999
Компьютерный набор. Подписано в печать 14.05.2016
Формат 60×84¹/₈. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ.л. 27,25.
Тираж 100.

Редакционно-издательский отдел Коми НЦ УрО РАН
167982, ГСП, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48

