

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXX

№ 1

Москва
2016

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

Рецензент:
Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXX,
У78 № 1 (170). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. – 100 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теоретической и экспериментальной химии.

Материалы сборника были представлены для широкого обсуждения на XI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2016», XXIX Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

ISSN 1506-2017

© Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева, 2016

Содержание

Теоретическая и экспериментальная химия

Ю. А. Сотникова, Е. В. Луковская, А. А. Бобылева, С. Д. Токарев, Ю. В. Федоров, А. В. Долганов, А. В. Анисимов КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОФЕНАНТРОЛИНА С ПЕРХЛОРАТОМ МЕДИ (II)	8
О. К. Халлыева, В. А. Добыш, Н. В. Коктыш, Н. А. Беясова, В. А. Тарасевич ОРГАНОРАСТВОРИМЫЕ СОЛИ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА	11
В.Н. Коротенко, А.Н. Егорова, В.Г. Цирельсон НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОНФОРМЕРАХ НЕЙТРАЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЫ СЕРИНА ПО ДАННЫМ КВАНТОВО- ХИМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА	14
Е.В. Иванов, Н.Г. Иванова, С.Г. Петровская, Лебедева Е.Ю. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА N-МЕТИЛГЛИКОЛЬУРИЛА И «УПАКОВОЧНЫЕ» ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕГО РАСТВОРОВ В ВОДЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ	17
И.О. Костюченко, А.Н. Машина, Ю.М. Артемкина, Н. В. Плешкова, К. Р. Седдон, В.В. Щербаков ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ 1-БУТИЛ-3- МЕТИЛИМИДАЗОЛИЙ БИС{(ТРИФТОРМЕТИЛ)СУЛЬФОНИЛ}ИМИДА И 1-БУТИЛ-3- МЕТИЛПИРИДИНИЙ БИС{(ТРИФТОРМЕТИЛ)СУЛЬФОНИЛ}ИМИДА В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ	20
С.В. Козлов, Ю.И. Смушкевич ПРЕВРАЩЕНИЕ АМИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В НИТРИЛЫ С УКОРОЧЕНИЕМ УГЛЕРОДНОЙ ЦЕПИ НА ОДИН АТОМ УГЛЕРОДА.	23
А.Х. Жакина, А.К. Амирханова, Е.П. Василец, А.Р. Рапиков ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОГО И МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ	25
А.Н. Машина, И.О. Костюченко, Ю.М. Артемкина, В.В. Щербаков ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЙОДИДА КАЛИЯ В СМЕСЯХ ВОДЫ С АЦЕТОНИТРИЛОМ И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ	28

С.Ю. Иванов, Н.А. Пожарская НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ КУМАРИНЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИДИНОВ	31
<hr/>	
Е. В. Пахова, Е. В. Луковская, А. А. Бобылева, А.А. Моисеева СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНОГО ИМИДАЗОФЕНАНТРОЛИНА С ФРАГМЕНТАМИ МЕТИЛПИРИДИНИЯ И ТИОФЕНА.	34
<hr/>	
У.М. Гасымов, С.А Маклаков ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ 2-ОКСИНДОЛА И ИЗАТИНА	37
<hr/>	
С.А. Бобровская, А.В. Ворошилова, М.В. Клевцова, А.В. Протопопов ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПЛОДОВОЙ ОБОЛОЧКИ ОВСА АРОМАТИЧЕСКИМИ ОКСИКИСЛОТАМИ	39
<hr/>	
А. Д. Милютин, В. А. Колесников, А. В. Колесников СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}	42
<hr/>	
Н. В. Осипенко, С. А. Маклаков СИНТЕЗ 5-АЦЕТАМИНО-2-МЕТИЛИНДОЛИЛ-3-УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ	44
<hr/>	
И.Е. Пчелинцев, И.Н. Сенчихин, Е.С. Жаворонок РЕЖИМ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИ-АМИННЫХ КОМПОЗИЦИЙ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТРАНСТВЕННО-СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ	46
<hr/>	
М.В. Клевцова, С.А. Бобровская, А.В. Ворошилова, А.В. Протопопов ВЫБОР АЦИЛИРУЮЩЕЙ СМЕСИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ И БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТАМИ ИЗ ОБОЛОЧКИ ОВСА	49
<hr/>	
А. В. Колесников, М. Г. Ачкасов, О. Ю. Колесникова ВЛИЯНИЕ ПАВ И ФЛОКУЛЯНТОВ НА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СУЛЬФИДОВ МЕДИ И НИКЕЛЯ	52
<hr/>	
А.Х. Жакина, А.К. Амирханова, Г.К. Кудайберген, О.В. Арнт. УЛЬТРАЗВУКОВОЙ МЕТОД СИНТЕЗА МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ	55
<hr/>	
К. М. Лебедева, У. Л. Мостовая, Д. О. Лемешев, О. В. Яровая ПОЛУЧЕНИЕ ПЛОСКИХ МЕМБРАННЫХ КОНТАКТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД	58

А.Е. Аринова, А.Ж. Исаева, С.Д. Фазылов, О.А. Нуркенов СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ N-МЕТИЛ-1-[(4-ДИЭТИЛАМИНОФЕНИЛ)- ФУЛЛЕРЕН-C₆₀-[1,9С]-ПИРРОЛИДИНА	60
А.Н. Морозов, А.Ю. Крюков, А.В. Колесников, А.В. Десятов ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	63
А.Г. Васин, И.А. Белова, А.В. Малова ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ УООН И ЕuООН	66
А. В. Тележкина, В. В. Кузнецов КОРРОЗИОННОСТОЙКОЕ ПОКРЫТИЕ СПЛАВОМ Co-Cr-W, ПОЛУЧЕННЫЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ ИЗ ВОДНООРГАНИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОЛИТА	68
Р.Х. Магжанов, О.В. Яровая НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЗОЛЕЙ V₂O₅	71
А. Ю. Рензьев, С. С. Кругликов, Н. Е. Некрасова, Г. Г. Левин ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОГО СЛОЯ В ХУДОЖЕСТВЕННОЙ ГАЛЬВАНОПЛАСТИКЕ	74
Д. Е. Рощин, Н. Н. Гаврилова АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ГИДРОЗОЛЯ CeO₂-ZrO₂ В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ НИКЕЛЯ	76
Левин Г.Г., Кругликов С.С., Некрасова Н.Е., Смирнов К.Н., Рензьев А.Ю., Кудряшов В.А. ПРИМЕНЕНИЕ НИЗКОЧАСТОТНОГО РЕВЕРСИВНОГО ТОКА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ РАВНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОСАДКОВ МЕДИ В СЕРНОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ	79
Ю. В. Румянцева, Н. Н. Гаврилова ПОЛУЧЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ТРИОКСИДА МОЛИБДЕНА ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ РАСТВОРА МОЛИБДАТА КАЛИЯ	82
Е.В. Цыгановкина, М.А. Орлов ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КАРБОНАТЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ	85
Ю.А. Полякова, М.А. Мячина, Н. Н. Гаврилова ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ СОЗДАНИЯ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ ZRO₂ – УНТ	87

Е.Н. Ефремова, К.А. Курдин, Е.А. Филатова, В.В. Кузнецов
**ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
ПРЕВРАЩЕНИЙ АЗОБЕНЗОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ** 90

Д. С. Зинин, Г. С. Гюльбенджян, Н. Н. Бушуев
**ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ГЕКСАФТОРСИЛИКАТА НАТРИЯ НА
ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ РЗЭ В СТРУКТУРЕ ПОЛУГИДРАТА
СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ** 93

В.В. Золотарёв
**ИЗУЧЕНИЕ АССОЦИАЦИИ СОЛЕЙ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ
РАСТВОРАХ** 96

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ХИМИЯ

УДК 547.836.3 + 547.78 + 541.138

Ю. А. Сотникова^{1*}, Е. В. Луковская¹, А. А. Бобылева¹, С. Д. Токарев¹, Ю. В. Федоров², А. В. Долганов², А. В. Анисимов¹¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, МГУ, д. 1, стр. 3² Институт элементоорганических соединений РАН, Москва, Россия 119991, Москва, ГСП-1, ул. Вавилова, д. 28

* e-mail: glazik.chudo@gmail.com

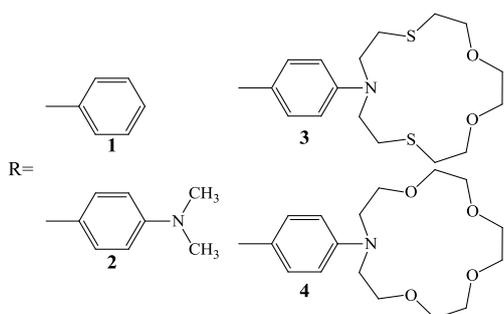
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОФЕНАНТРОЛИНА С ПЕРХЛОРАТОМ МЕДИ (II)

Изучено комплексообразование производных имидазофенантролина с перхлоратом Cu (II) с помощью методов спектрофотометрии и электрохимии. Впервые обнаружен перенос электрона в образующихся комплексах, что приводит к самопроизвольному восстановлению катионов меди (II) до меди (I).

Ключевые слова: производные имидазофенантролина; комплексообразование с Cu(II); спектрофотометрия; электрохимия.

Органические соединения, обладающие нелинейно-оптическими свойствами, рассматриваются как важнейшие элементы в оптоэлектронных и фотонных устройствах [1]. В настоящее время нелинейно-оптические материалы находят применение в физике, химии, медицине. Органические хромофоры для получения нелинейно-оптических материалов, должны демонстрировать гиперполяризуемость, термическую и химическую стабильность, прозрачность. Как показали недавние исследования, ряд производных имидазофенантролинов проявил достаточно хороший уровень нелинейно-оптических характеристик [2].

Производные имидазофенантролина **1-4** были синтезированы по общей методике, включающей кипячение в ледяной уксусной кислоте в течение 4-8 часов соответствующих альдегидов с 1,10-фенантролин-5,6-дионом.



Соединение **1** имеет два координационных центра: атом азота имидазола и атомы азота фенантролина, способные координировать ионы различных металлов и протоны.

Введение краун-эфира в состав фенантролиновых производных **3** и **4** приводит к появлению дополнительного места связывания.

В качестве катиона была выбрана медь (II). Одной из особенностей комплексов меди (II) является возможность их самопроизвольного темного или фотоиндуцированного восстановления до комплексов меди (I), что часто используется при моделировании поведения медьсодержащих протеинов.

Добавление даже небольших количеств перхлората меди (II) к раствору лиганда **1** вызывает сильные изменения в спектре поглощения, что свидетельствует о высоких константах образующихся комплексов (рис. 1).

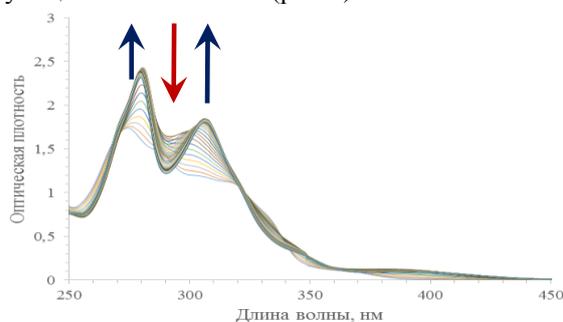


Рис. 1. Электронные спектры поглощения раствора лиганда **1** при различной концентрации перхлората меди (II) (спектрофотометрическое титрование). Исходная концентрация лиганда $C_1 = 5 \cdot 10^{-5}$ М, концентрация перхлората меди (II) изменяется в интервале 0 – 0.000073 М. Растворитель – ацетонитрил, $T = 294$ К

Максимум спектра поглощения батохромно сдвигается на 5 нм, а на месте плеча в районе 300-310 нм образуется пик с максимумом при 307 нм, а также два новых плеча – одно при 350 нм и второе широкое в области 370-430 нм. Из литературы известно, что фенантролиновый фрагмент образует с катионом меди (II) устойчивые комплексы состава 3:1 [3] и 2:1 [4].

Кривая титрования, построенная на длине волны максимума спектра поглощения исходного лиганда (275 нм), соответствует образованию комплекса состава 3:1, такой же результат получается при

использовании метода Жоба для определения состава комплексов. При исследовании смесей раствора лиганда с перхлоратом меди (II) в соотношениях 3:1, 2:1 и 1:1 методом МАЛДИ удаётся зарегистрировать комплексы составов 2:1 (m/z : 656 [M]⁺) и 1:1 (m/z : 360 [M]⁺).

На ЦВА лиганда **1** в анодной области наблюдается необратимая одноэлектронная волна при потенциале 1,5 В, соответствующая окислению имидазольного фрагмента. Необратимость волны связана с образованием лабильного катион-радикала, который быстро депротонируется с образованием радикала, который вступает в быструю химическую реакцию. В катодной области наблюдается необратимая одноэлектронная волна при потенциале -1,43 В, соответствующая восстановлению фенантролинового фрагмента. При добавлении перхлората меди в соотношении 1:1, на ЦВА наблюдаются следующие изменения: появляется новая квазиобратимая волна при потенциале 0,9/0,67, а потенциал волны окисления имидазола смещается на 150 мВ (потенциал 1,4 В). При потенциале 0,9 В, вероятно, происходит металлоцентрированное окисление комплекса меди (Cu^{II/III}) с фенантролиновым лигандом. Значение тока окисления комплекса становится в два раза меньше, чем значение в исходном лиганде. Катодное смещение потенциала окисления имидазольного фрагмента свидетельствует о координации иона Cu^{II} по фенантролиновому фрагменту. В катодной области потенциалов от 0 до -1 В появляются две волны, соответствующие последовательному восстановлению Cu^{III} и Cu^{I/O}. В случае лиганда **3** мы обнаружили, что при добавлении к его ацетонитрильному раствору перхлората меди (II) образуется комплекс, спектр поглощения которого изменяется во времени.

Добавление трёх и более эквивалентов Cu(ClO₄)₂ к раствору лиганда **3** приводит к появлению широкой полосы поглощения с максимумом при 832 нм, которую нельзя отнести к d-d переходу в Cu(II) из-за ее слишком высокой интенсивности. Мы отнесли эту полосу к полосе переноса заряда от лиганда к металлу (LMCT), по-видимому, здесь реализуется перенос заряда от атома азота фенилазидитиакраун-эфира на катион Cu (II), координированный по фенантролину, с образованием Cu (I). При изучении кинетической стабильности полученных комплексов оказалось, что полоса при 832 нм исчезает примерно за 30 минут при 20°C, что мы связали с процессом самопроизвольного внутримолекулярного восстановления, координированного по фенантролину катиона Cu (II).

Так же, как и в случае лиганда **3**, добавление трёх и более эквивалентов Cu(ClO₄)₂ к раствору лигандов **2**, **4** сопровождается появлением нестабильной во времени полосы поглощения с максимумом при 770-790 нм. Мы отнесли эту полосу к полосе переноса заряда от лиганда к металлу (LMCT), а понижение ее интенсивности со временем связали с накоплением комплекса меди (I),

образующегося в результате внутримолекулярного восстановления меди (II) до меди (I). Одновременно с понижением интенсивности полосы 760-790 нм наблюдается рост интенсивности полосы с максимумом 465-480 нм, которую мы отнесли к переходу с переносом заряда медь (I)-лиганд (MLCT).

В ряде статей [5, 6] предполагается, что большой размер лигандов вынуждает образующийся медный комплекс принимать тетраэдрическую геометрию во избежание стерического отталкивания, а поскольку тетраэдрическое окружение предпочтительнее для меди (I), чем для меди (II), это вызывает положительный сдвиг потенциала восстановления. Таким образом, процесс восстановления определяется не только наличием в структуре лиганда донорных атомов, но и геометрией образующегося комплекса.

На цикловольтамперограмме **2** в анодной области наблюдаются две одноэлектронные волны: первая при потенциале 0,81 В, соответствующая обратимому окислению диметиламинового заместителя, вторая волна при потенциале 1 В соответствует окислению имидазольного фрагмента. В катодной области при потенциале -1,63В происходит восстановление фенантролинового фрагмента.

При добавлении перхлората меди на ЦВА наблюдаются следующие изменения: в анодной области на кривой, полученной сразу после добавления соли, образуется квазиобратимая волна при потенциале 0,99 В, соответствующая редокс-процессу Cu^{II/III} для комплекса, где медь координируется по фенантролиновому фрагменту. Волны окисления, соответствующие окислению диметиламинового заместителя и имидазольного фрагмента, смещаются в анодную область. При стоянии раствора в течение 5 минут с последующей записью ЦВА, картина в анодной области меняется. Так, происходит уменьшение тока при потенциале окисления комплекса меди с фенантролином и образуется новая волна при потенциале 0,88 В, соответствующая окислению комплекса Cu^I с фенантролиновым лигандом. Т.е. происходит внутримолекулярное восстановление изначального комплекса Cu^{II} до комплекса Cu^I. Восстановителем выступает диметиламино-группа, что подтверждается уменьшением тока при потенциале её окисления. В катодной области наблюдается пик при потенциале -0,55 В, соответствующий восстановлению Cu^{I/O} в фенантролиновом комплексе. При продувании кислородом раствора комплекса, на ЦВА в катодной области наблюдается увеличение тока при потенциале -0,55 В. С увеличением количества кислорода происходит увеличение тока в пике и незначительное его смещение в катодную область. Таким образом, на основании этих данных можно предположить протекание электрокаталитического процесса восстановления кислорода до воды в присутствии комплекса фенантролина с Cu^I состава CuL в

качестве катализатора, так как Cu^{II} не является катализатором процессов данного типа.

В случае лиганда **3** в анодной области наблюдаются две необратимые волны окисления – первая, при потенциале 1 В, соответствует окислению атома азота краун-эфира, а необратимость процесса связана с быстрой химической стадией атаки атома серы по катион-радикальному центру. Вторая волна при потенциале 1,4 В соответствует окислению имидазольного фрагмента.

При добавлении перхлората меди (II) в анодной области сразу же наблюдается образование комплекса Cu^{I} с фенантролином – образуется новая квазиобратимая волна при потенциале 0,6/0,3,

соответствующая окислению Cu^{II} в комплексе 3_2Cu . В катодной области, также, как и в случае с **2**, появляется пик при потенциале -0,55 В, что также свидетельствует об образовании комплекса Cu^{I} . Следует заметить, что в случае комплекса **3** ток при данном потенциале заметно больше, чем в случае **2**. Это указывает на то, что в случае **3** образуется большее количество Cu^{I} .

Таким образом, данные, полученные различными методами, свидетельствуют о том, что в медных комплексах лигандов **1-4** происходит внутримолекулярное восстановление меди (II) до меди (I).

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 16-33-00785 и № 15-03-03045.

Сотникова Юлия Андреевна н.с. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, Россия, Москва

Луковская Елена Владимировна к.х.н., с.н.с. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, Россия, Москва

Бобылева Алла Александровна к.х.н., в.н.с. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, Россия, Москва

Токарев Сергей Дмитриевич аспирант 1 г.о. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, Россия, Москва

Федоров Юрий Викторович д.х.н., в.н.с. лаборатории фотоактивных супрамолекулярных систем Института элементоорганических соединений РАН им. А.Н. Несмеянова, Россия, Москва

Долганов Александр Викторович к.х.н., с.н.с. лаборатории алифатических борорганических соединений Института элементоорганических соединений РАН им. А.Н. Несмеянова, Россия, Москва

Анисимов Александр Владимирович профессор кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, Россия, Москва

Литература

1. Zyss, D.S. 1987. Non Linear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals. Orlando: Academic Press.
2. a) Moylan C.R., Miller R.D., Twieg R.J., Betterton K.M., Lee V.Y., Matray T.J., et al., Chem Mater 1993;5:1499; b) Batista R.M.F., Costa SPG, Belsley, M., Raposo M. Tetrahedron 2007;63: 9842.
3. Chen Y., Fan B., Lu N., Li R. Aluminium metal-organic framework as a new host for preparation of encapsulated metal complex catalysts // Catalysis Communications. – 2015. – Vol. 64. – P. 91-95.
4. Molphy Z., Prisecaru A., Slator C., Barron N., McCann M., Colleran J., Chandran D., Gathergood N., Kellett A. Copper phenanthrene oxidative chemical nucleases // Inorganic Chemistry. – 2014. – Vol. 53. – № 10. – P. 5392-5404.
5. Kitagawa S., Munakata M., Higashie A. Autoreduction of copper(II) complexes of 6,6'-dialkyl-2,2'-bipyridine and characterization of their copper(I) complexes // Inorganica Chimica Acta. – 1984. – Vol. 84. – № 1. – P. 79-84.
6. Turnbull M., Pon G., Willett R. Autoreduction of copper (II) by a non-chelating amine ligand: Synthesis and X-Ray structure of tris(2,3-dimethylpyrazine)dicopper(I) perchlorate // Polyhedron. – 1991. – Vol. 10. – № 35. – P. 1835-1838.

Sotnikova Yulia Andreevna, Lukovskaya Elena Vladimirovna, Bobylyova Alla Aleksandrovna, Tokarev Sergey Dmitrievich, Fedorov Yuri Viktorovich, Dolganov Aleksandr Viktorovich, Anisimov Aleksandr Vladimirovich

COMPLEX FORMATION OF IMIDAZOPHENANTHROLINE DERIVATIVES WITH COPPER PERCHLORATE

Abstract. The process of complex formation of imidazophenanthroline derivatives with Cu(II) perchlorate was investigated using spectrophotometric titration and electrochemical methods. Electron transfer in the formed complexes was found for the first time. This transfer leads to the spontaneous reduction Cu(II) to Cu(I).

Key words: imidazophenanthroline derivatives; complex formation with Cu(II); spectrophotometric titration method; electrochemical method

УДК 547.495+674.048

О. К. Халлыева, В. А. Добыш*, Н. В. Коктыш, Н. А. Белясова, В. А. Тарасевич

Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь
220141, Минск, ул. Ф. Скорины, д. 36

* e-mail: dobusch.w@mail.ru

ОРГАНОРАСТВОРИМЫЕ СОЛИ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА

Представлены результаты по синтезу, исследованию структуры и свойств гидрофобных солей полигексаметиленгуанидина, полученных на основе полигексаметиленгуанидина и жирных кислот состава C₁₂-C₁₈. Приведена оценка антибактериальных свойств в отношении санитарно-показательные бактерий *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*. Показаны возможные направления практического использования таких соединений.

Ключевые слова: полигексаметиленгуанидин, жирные кислоты, гидрофобные свойства, ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ, тест-бактерии, антибактериальная активность.

Полимеры, содержащие гуанидиновые группировки, благодаря удачному сочетанию биоцидных, токсикологических и физико-химических свойств находят широкое применение в качестве действующих веществ в составе многих дезинфицирующих средств и полифункциональных добавок в различные материалы [1].

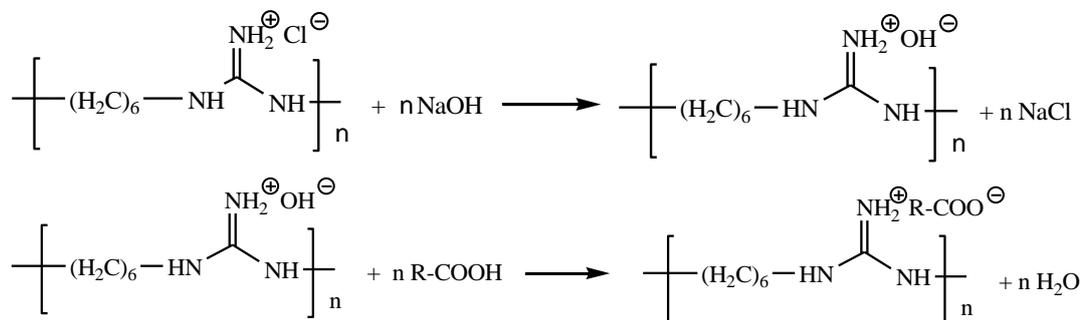
На практике в качестве дезсредств обычно используют гидрофильные соли полигексаметиленгуанидина (ПГМГ) с минеральными кислотами. Недостатком таких производных ПГМГ является их нерастворимость в органических растворителях, и как следствие, несовместимость с органорастворимыми

композиционными материалами (лаки, краски, полимерные материалы, нефтепродукты и др.).

Целью настоящей работы являлся синтез и изучение свойств гидрофобных солей ПГМГ, полученных из основания ПГМГ и жирных кислот состава C₁₂-C₁₈.

В основе синтеза лежал двухстадийный процесс, заключающийся в получении основания ПГМГ щелочным дегидрохлорированием гидрохлорида ПГМГ и последующей нейтрализацией спиртового раствора кислоты водным раствором основания. В реакциях использовали лауриновую, миристиновую, олеиновую и стеариновую кислоты.

Общая схема синтеза органорастворимых солей ПГМГ представлена на рис. 1.



где R = C₁₇H₃₃-, C₁₇H₃₅-, C₁₃H₂₇-, C₁₁H₂₃-.

Рис. 1. Общая схема синтеза органорастворимых солей ПГМГ

Для ИК-спектров органорастворимых солей ПГМГ характерно наличие полос поглощения в областях: 3320 – 3410 см⁻¹, 2850 – 2925 см⁻¹, 1640 см⁻¹ относящихся к валентным колебаниям аминогрупп, колебаниям алкильного скелета и колебаниям связи C=N соответственно (таблица 1).

Образование солей ПГМГ с жирными кислотами подтверждается появлением двух полос вблизи 1550 см⁻¹ и 1400 см⁻¹ (рис. 2, таблица 1), которые возникают в результате симметричных и антисимметричных валентных колебаний группы COO⁻ [2].

Таблица 1. Характеристические полосы поглощения в ИК спектрах солей ПГМГ, см⁻¹

Вещество	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{s,as}}(\text{COO}^-)$
Олеат ПГМГ	3396	2925, 2853	1641	1549, 1401
Стеарат ПГМГ	3324	2918, 2850	1640	1549, 1403
Лаурат ПГМГ	3396	2924, 2852	1641	1558, 1402
Мирилат ПГМГ	3406	2923, 2851	1641	1558, 1402

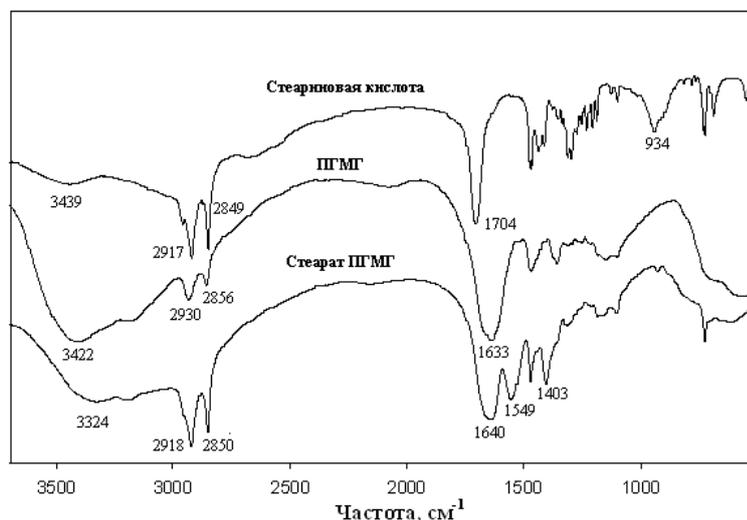


Рис. 2. ИК-спектры стеариновой кислоты, гидрохлорида и стеарата ПГМГ

Термический анализ органорастворимых солей ПГМГ (рис. 3, таблица 2) показал, что их термолит протекает в три стадии. На дериватограммах веществ в области 200 – 300 °С имеется эндотермический эффект, который связан с термоокислительной деструкцией молекул кислот. Два эндотермических эффекта в области 310 – 390 °С и 400 – 500 °С относятся к разложению

полигуанидина, обусловленного последовательной деструкцией гуанинового фрагмента и углеродного скелета [3]. Синтезированные соединения имеют меньшую термическую стабильность, чем гидрохлорид ПГМГ, что можно объяснить окислительными свойствами карбоксильных групп жирных кислот.

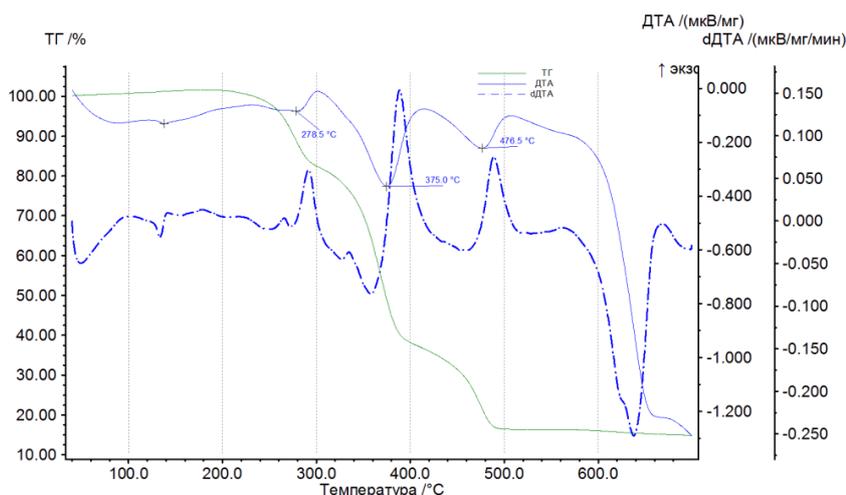


Рис. 3. Термогравиметрический анализ стеарата ПГМГ

Таблица 2. Данные термогравиметрического анализа

Соединение	Интервал температур по ТГ, °С	Точка начала пика по ДТА, °С	Изменение массы, %
Гидрохлорид ПГМГ	340 – 420	345 (–)*	60
	430 – 520	437 (–)	93
Стеарат ПГМГ	210 – 300	265 (–)	19
	310 – 390	342 (–)	63
	400 – 500	429 (–)	85
Олеат ПГМГ	230 – 300	260 (–)	17
	310 – 390	342 (–)	55
	400 – 500	423 (–)	99
Лаурат ПГМГ	200 – 300	260 (–)	23
	310 – 390	350 (–)	74
	400 – 500	436 (–)	94
Мирилат ПГМГ	200 – 300	255 (–)	18
	310 – 390	340 (–)	67
	400 – 500	426 (–)	91

*- эндотермический эффект

Антибактериальную активность производных ПГМГ оценивали диффузионным методом, основанном на определении ширины зон задержки роста тест-культур в агаризованной среде, формирующихся под действием диффундирующих в

среде биоцидов. В качестве тест культур использовали санитарно-показательные бактерии *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *Escherichia coli* ATCC 8739.

Таблица 3. Антибактериальные свойства солей ПГМГ

Образец	Диаметр зон, мм	
	<i>S. aureus</i> ATCC 6538	<i>E. coli</i> ATCC 8739
Гидрохлорид ПГМГ	18	13
Олеат ПГМГ	14	9
Стеарат ПГМГ	16	10
Лаурат ПГМГ	14	11
Мирилат ПГМГ	15	11
Контроль (этанол)	-	-

Из полученных данных (таблица 3) следует, что наибольшей антибактериальной активностью обладает гидрохлорид ПГМГ, среди гидрофобных солей ПГМГ наибольшая активность в отношении как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий выявлена для стеарата и мирилата ПГМГ.

Результаты исследования показывают, что конечные продукты устойчивы во внешней среде,

растворяются в органических растворителях (хлороформ, хлористый метилен, этиловый спирт) и проявляют присущие полигуанидинам биоцидные свойства. Представленные соединения могут быть использованы в качестве органорастворимых биоцидных добавок и как регуляторы биодеструкции полимеров.

Халлыева Огултывак Клычовна, старший научный сотрудник лаборатории технологии синтеза новых веществ Центра Технологий Академии наук Туркменистана, Ашхабад, Туркменистан

Добыш Владимир Алексеевич, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории полимерных биоактивных веществ ИХНМ НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Коктыш Наталья Викторовна, младший научный сотрудник лаборатории полимерных биоактивных веществ ИХНМ НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Белясова Наталья Александровна, к.б.н., доцент кафедры Биотехнологии и биоэкологии БГТУ, Минск, Беларусь

Тарасевич Владимир Александрович, д.х.н., профессор, заведующий лаборатории полимерных биоактивных веществ ИХНМ НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Литература

1. Воинцева И. И., Гембицкий П. А. Полигуанидины – дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы. – М.: ЛКМ-пресс, 2009. – С. 6-22.
2. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Мир, 1963. – С. 231-256.
3. Добыш В. А., Коктыш Н. В., Тарасевич В. А. Синтез и свойства комплексов полигексаметиленгуанидина с ионами Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} // Журнал общей химии. 2012. Т.82. № 11. С. 1772–1777.

Khallyeva Ogultuvak Klychevna, Dobysh Vladimir Alekseevich, Koktysh Natalia Viktorovna, Belyasova Natalia Aleksandrovna, Tarasevich Vladimir Aleksandrovich*

Institute of Chemistry of New Materials of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

* e-mail: dobusch.w@mail.ru

BORNE POLYHEXAMETHYLENEGUANIDINE SALTS

Abstract

The results of the synthesis, the study of the structure and properties of hydrophobic salts of polyhexamethyleneguanidine derived from and polyhexamethyleneguanidine fatty acids C_{12} - C_{18} are discussed. The estimation of antibacterial properties in regard of sanitary-indicant bacteria of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* is described. The direction of the practical use of such compounds are shown.

Key words: polyhexamethyleneguanidine, fatty acids, hydrophobic properties, IR-spectroscopy, thermogravimetric analysis, test-bacteria, antibacterial activity.

УДК 544.18

В.Н. Коротенко, А.Н. Егорова *, В.Г. Цирельсон

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

125047, Москва, Миусская пл., д.9.

*e-mail: anegor@muctr.ru

НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОНФОРМЕРАХ НЕЙТРАЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЫ СЕРИНА ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА

Совместное применение взаимодополняющих квантово-химических методов квантово-топологического анализа электронной плотности, анализа приведенного градиента электронной плотности, метода взаимодействующих атомов и внутреннего электронного давления позволило установить характеристики нековалентных внутримолекулярных взаимодействий в конформерах нейтральной молекулы серина.

Ключевые слова: серин; внутримолекулярные нековалентные взаимодействия; метод функционала плотности; квантово-топологический анализ; приведенный градиент электронной плотности; метод взаимодействующих атомов.

Изучение внутримолекулярных нековалентных взаимодействий в конформерах неионизированных аминокислот, являющихся строительными элементами пептидных цепей, имеет важное значение для понимания процессов образования пространственной структуры белка. Экспериментальное определение конформеров аминокислот затруднено в силу их большой конформационной лабильности. Наличие трех доноров протона и четырех акцепторных групп в молекуле серина предполагает широкий диапазон внутримолекулярных взаимодействий и, следовательно, большое количество стабильных конформаций этой молекулы, небольшие размеры которой позволяют проводить квантово-химические расчеты высокого уровня без больших затрат вычислительных ресурсов.

В молекуле серина имеется пять внутренних осей, вращение вокруг которых приводит к формированию различных конформаций. Анализ построенной нами поверхности потенциальной энергии неионизированной молекулы серина, рассчитанной в зависимости от конформационного состояния основной цепи выявил шесть локальных минимумов. Для каждого из них получены конформеры, отличающиеся конформационным состоянием и ориентацией боковой цепи. Всего получен 51 конформер, структуры которых полностью оптимизированы методом Кона-Шэма в приближении V3LYP/6-311++G** (программа Gamess (US) PC/2003), и определена их относительная устойчивость. Анализ колебательных частот всех структур показал отсутствие мнимых частот колебаний, что свидетельствует о достижении минимума энергии. Используя рассчитанные волновые функции для девяти наиболее устойчивых конформеров (N1-N9, с относительной энергией не более 10 кДж/моль), провели поиск, классификацию и количественное описание нековалентных внутримолекулярных взаимодействий. Для этого совместно использовали методы квантово-топологического анализа электронной плотности (теория QTAIMС) [1], анализа приведенного градиента электронной

плотности (RDG) [2], взаимодействующих атомов (IQA) [3] и внутреннего электронного давления [4]. Расчеты характеристик взаимодействий осуществляли при помощи программ AIM2000, Multiwfn и AIMAll.

QTAIMС-анализ девяти наиболее устойчивых конформеров нейтральной молекулы серина позволил установить картину связевых путей (и критических точек связей, КТС), ассоциируемых с ковалентными связями между атомами и *завершенными* нековалентными взаимодействиями типа O-H...N и O-H...O (рис. 1).

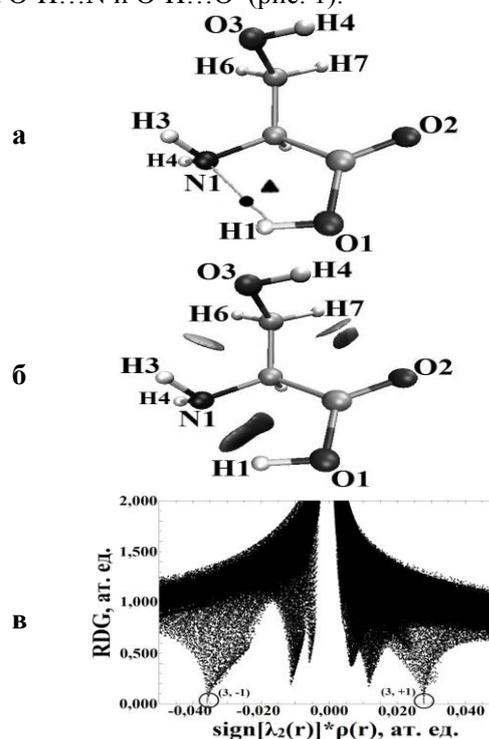


Рис. 1. Наиболее устойчивый конформер N1 нейтральной молекулы серина, а) – показаны атомы и критические точки связей, черная точка соответствует КТ (3, -1), черный треугольник – КТ (3, +1); б) – визуализация областей нековалентных внутримолекулярных взаимодействий с помощью изоповерхности приведенного градиента ЭП $RDG = 0,6$ ат. ед.; в) – зависимость приведенного градиента ЭП от величины $sign[\lambda_2(r)] \cdot \rho(r)$.

Анализ межатомных расстояний в конформерах выявил 8 возможных типов нековалентных взаимодействий, которые можно разбить на следующие группы с учетом типа взаимодействующих фрагментов молекулы: амино-группа основной цепи – карбокси-группа основной цепи (O1-H1...N1, N1-H2...O1, N1-H2...O2), амино-группа основной цепи – гидроксигруппа боковой цепи (O3-H4...N1, N1-H2...O3), карбокси-группа основной цепи – боковая цепь (O3-H4...O2, C3-H7...O1, C3-H7...O2).

В рамках квантово-топологической теории в конформерах выявлены три типа водородных связей: O1-H1•N1 (N1, N3, N5 и N7), O3-H4•N1 (N2, N4, N8) и O3-H4•O2 (N3, N6, N9) (• наличие КТС). Например, в конформере N1 это связь O1-H1•N1 (рис.1, а). Анализ RDG в этих системах показал, что между парами атомов, величина расстояния между которыми предполагает существование взаимодействий, идентифицируются области с низкими значениями ЭП и малыми величинами RDG. При этом реализуется два типа результатов, соответствующих наличию или отсутствию связевого пути между атомами. При наличии связевого пути пик RDG острый и касается оси абсцисс, в противном случае пики RDG менее

глубокие (для конформера N1 - смотри рис.1). Последние взаимодействия можно идентифицировать как *латентные (незавершенные)* внутримолекулярные нековалентные взаимодействия. К таковым можно отнести, согласно межатомным расстояниям, взаимодействия N1-H2...O2 (N2, N4), N1-H3...O1 (N6, N9), N1-H2...O3 (N6), N1-H3...O3 (N1, N5, N7) и C3-H7...O1 (N4). Имеются также пары атомов, расстояние между которыми превышает сумму ван-дер-ваальсовых радиусов (для атомов Н...О 2,60 Å): C3-H6...O1 (N2), C3-H6...O2 (N5), C3-H7...O2 (N1), N1-H3...O1 (N6, N9), O3-H4...O2 (N1).

Для всех выявленных взаимодействий методом IQA проведен расчет атомных энергий (E_{IQA}) и энергий парных межатомных взаимодействий (E_{int}). Отрицательные значения энергий E_{int} указывают на то, что эти взаимодействия являются аттрактивными (притягивающими) и в анализируемых конформерах играют стабилизирующую роль. Кроме того, наши исследования показали, что для *завершенных* нековалентных взаимодействий значения E_{int} (им отвечают КТС) более отрицательны, чем для *незавершенных* (таблица 1).

Таблица 1. Значения энергий межатомного взаимодействия E_{int} , обменно-корреляционный (V_{xc}) и классический (V_{cl}) вклады (все в кДж/моль), расстояние между атомами $R(H...Y)$ (Å) и θ - угол (X-H...Y) (град.) в конформерах серина.

KTC							KTC							
V_{cl}	V_{xc}	E_{int}	R	θ	V_{cl}	V_{xc}	E_{int}	R	θ	V_{cl}	V_{xc}	E_{int}	R	θ
O1-H1...N1							N1-H3...O3							
N1	Есть	-441,9	-54,6	-496,6	1,916	124,9	N1	Нет	-214,8	-12,0	-226,8	2,487	106,4	
N3	Есть	-436,2	-51,9	-488,1	1,936	124,1	N5	Нет	-229,4	-15,8	-245,2	2,322	108,0	
N5	Есть	-440,2	-55,4	-495,7	1,913	125,4	N7	Нет	-224,3	-14,6	-238,9	2,391	108,6	
N7	Есть	-438,3	-53,4	-491,8	1,929	125,0	N1-H2...O3							
N1-H2...O2							N6	Нет	-212,3	-11,6	-223,9	2,502	102,5	
N2	Нет	-233,0	-11,8	-244,8	2,467	100,5	O3-H4...O2							
N4	Нет	-267,2	-21,4	-288,6	2,233	108,2	N1	Нет	-317,4	-3,5	-321,0	2,831	110,2	
N1-H2...O1							N3	Есть	-429,5	-31,9	-461,4	2,049	134,5	
N8	Нет	-213,4	-10,4	-223,8	2,410	100,2	N6	Есть	-397,9	-21,1	-419,0	2,194	126,5	
N1-H3...O1							N9	Есть	-392,5	-19,1	-411,7	2,220	124,6	
N6	Нет	-188,9	-5,0	-193,9	2,691	97,1	C3-H6...O1							
N9	Нет	-194,6	-4,7	-199,2	2,670	93,5	N2	Нет	-17,5	-7,1	-24,6	2,751	92,9	
O3-H4...N1							C3-H6...O2							
N2	Есть	-352,3	-25,2	-377,5	2,245	114,0	N5	Нет	-23,5	-7,5	-31,0	2,789	92,6	
N4	Есть	-350,3	-23,2	-373,5	2,280	112,9	C3-H7...O2							
N8	Есть	-350,5	-24,5	-375,0	2,252	114,0	N1	Нет	-26,1	-11,6	-37,7	2,619	91,5	

Энергии *завершенных* взаимодействий O1-H1...N1, O3-H4...N1 и O3-H4...O2, оцененные из соотношения $E_{\Sigma} = 0.5 v_b$ (v_b – плотность потенциальной энергии в КТС), составляют для O1-H1...N1 36,6 – 38,7 кДж/моль и понижаются для O3-H4...N1 и O3-H4...O2 (15,2 – 21,7 кДж/моль). Та же тенденция наблюдается и для значений E_{int} в этих взаимодействиях (таблица 1). Вклад обменной энергии V_{xc} в энергии парных межатомных взаимодействий E_{int} здесь составляет от 4,6 до 11,2 %. Для *незавершенных* взаимодействий N1-H2...O2,

N1-H2...O1, N1-H3...O1, N1-H3...O3, N1-H2...O3 значения E_{int} составляют от -193,9 до -288,6 кДж/моль. Вклад V_{xc} в E_{int} здесь несколько снижается и составляет от 2,3 до 7,4 %.

Во взаимодействиях типа O-H...N, O-H...O и N-H...O видна следующая тенденция: чем меньше расстояние между парой взаимодействующих атомов, тем более отрицательно значение E_{int} . Другая тенденция наблюдается в *незавершенных* взаимодействиях типа C-H...O1 и C-H...O2, которым отвечает наибольший вклад обменной

энергии: от 24,1 до 34,7 %. Сила этих взаимодействий, по-видимому, более зависит от электронного состояния атома акцептора. Из анализа величины E_{int} между атомами Н и О в этих взаимодействиях видно, что взаимодействие с sp^2 -гибридизованным атомом О2 может быть более привлекательным, чем с sp^3 -гибридизованным атомом О1 (таблица 1).

Все *завершенные* нековалентные взаимодействия в конформерах нейтральной молекулы серина являются водородными связями разной силы. Метод IQA показывает, что межатомные электростатические взаимодействия вносят заметный вклад в энергию *незавершенных* нековалентных взаимодействий, причем при переходе от фрагмента N-H...O к фрагменту C-H...O этот вклад несколько снижается (таблица 1). Детали *незавершенных* нековалентных взаимодействий позволяет определить анализ E_{IQA} атома, для случаев, когда атом участвует и не участвует во взаимодействии. Например, в конформере N1,

незавершенное взаимодействие N1-H3...O3 имеет признаки формирующейся водородной связи. Для него $E_{\text{int}} < 0$, атом Н3 дестабилизируется ($\Delta E_{\text{IQA}} = 1,6$ кДж/моль), атом О3 стабилизируется ($\Delta E_{\text{IQA}} = -17,7$ кДж/моль) по сравнению с конформером N3, в котором взаимодействие между атомами Н3 и О3 исчезает вследствие поворота боковой цепи. Возможное взаимодействие C3-H7...O2 в этом конформере нельзя рассматривать как потенциальную Н-связь: величина E_{int} гораздо менее отрицательна, а стабилизации атомов Н7 и О2 при образовании этого взаимодействия (по сравнению с конформером N3) не происходит: $\Delta E_{\text{IQA}}(\text{H7}) = 9,0$ кДж/моль и $\Delta E_{\text{IQA}}(\text{O2}) = 14,4$ кДж/моль.

Мы также рассмотрели картину внутреннего электронного давления в конформерах серина, которая полностью поддержала сделанные выше выводы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (грант 16-03-00057а).

Коротенко Василий Николаевич, студент 4 курса факультета естественных наук РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Егорова Анна Николаевна, к.х.н., доцент кафедры квантовой химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Цирельсон Владимир Григорьевич, д.ф.-м.н., зав. кафедрой квантовой химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. — М.: Мир, 2001. — 532 с.
2. Johnson E.R., Keinan S., Mori-Sanchez P. et al. Revealing Noncovalent Interactions // J. Amer. Chem. Soc. — 2010. — V. 132. — № 18. — P. 6498–6506.
3. Martin Pendas A., Blanco M.A., Francisco E. Two-electron integrations in the quantum theory of atoms in molecules // J. Chem. Phys. — 2004. — V. 120. — № 10. — P. 4581-4592.
4. Tsirelson V.G., Stash A.I., Tokatly I.V. Bonding in molecular crystals from the local electronic pressure viewpoint / V. G. Tsirelson, // Molecular Physics. — 2016. — V. 114. — № 7-8. — P. 1260-1269.

Vasily Nikolaevich Korotenko, Anna Nikolaevna Egorova, Vladimir Grigorievich Tsirelson*

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: anegor@muctr.ru

NONCOVALENT INTERACTIONS IN NEUTRAL SERINE CONFORMERS BY QUANTUM CHEMICAL METHODS

Abstract

The intramolecular non-covalent interactions in the serine conformers are studied and clarified by using a combination of the Quantum Theory of Atoms in Molecules, the Non-covalent Interaction Analysis and the Interacting Quantum Atoms methods. The specific bonding features of these interactions are established for this molecule.

Key words: quantum chemical calculations; density functional theory; quantum theory of atoms in molecules; reduced gradient density; interacting quantum atoms.

УДК 536.41+539.193:544.355-16+547.495.3

Е.В. Иванов*¹, Н.Г. Иванова², С.Г. Петровская¹, Лебедева Е.Ю.¹¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия²Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, Иваново, Россия

153045, Иваново, ул. Академическая, д. 1

* e-mail: evi@isc-ras.ru**МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА N-МЕТИЛГЛИКОЛЬУРИЛА И «УПАКОВОЧНЫЕ» ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕГО РАСТВОРОВ В ВОДЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

С использованием высокоуровневых методов теории функционала плотности (*DFT*) рассчитаны структурные параметры молекулы хирального (в рацемической форме) *N*-метилгликольурилы (МГУ). На основании результатов денсиметрического исследования водных растворов МГУ при $T = (278,15 - 318,15)$ К и $p = 0,1$ МПа определены их структурно-упаковочные характеристики: стандартные молярные объемы и расширяемости МГУ и плотность упаковки молекул в образующемся «гидратном комплексе». Проведен анализ влияния эффекта *N*-метилирования молекулы незамещенного гликольурилы в водном растворе на указанные термодинамические характеристики.

Ключевые слова: *N*-метилгликольурил, структура молекулы, водный раствор, стандартные молярные объем и расширяемость, упаковочные характеристики, последствия эффекта *N*-метилирования молекулы гликольурилы.

Бициклические бисмочевины октанового ряда, называемые *гликольурилами*, служат в качестве основы (прекурсоров) для разработки перспективных лекарственных средств [1,2]. Среди этих веществ важное место занимают хиральные производные, содержащие несимметрично координированные метильные заместители. К числу последних относится *N*-метилгликольурил, молекулярная структура и некоторые свойства которого приведены в табл. 1. Интерес к этому гетероциклу связан с возможностью изучения последствий, вызванных эффектом *N*-метилирования ахирального по стехиометрической природе незамещенного (протонированного) гликольурилы (ГУ). Очевидно, что эти последствия должны проявляться и в изменении термодинамических (структурно-упаковочных) характеристик при переходе ГУ→МГУ в водной среде. С этой целью проведено денсиметрическое исследование водных растворов ГУ [5] и МГУ при $T = (278,15 - 318,15)$ К и $p = 0,1$ МПа, а также определены структурные параметры молекулы последнего (хирального) бициклического соединения.

Результаты квантовохимических расчетов строения и электронного спектра молекулы МГУ,

полученные с помощью современного высокоуровневого метода теории функционала плотности (*DFT*: функционал ВЗЛР в комбинации с валентно-трех/четырёхэкспонентными базисными наборами *cc-pVTZ* и *cc-pVQZ* [3,6]) даны на рис. 1 и в таблице 2.

Согласно рис. 1б, молекула МГУ (как и большинства гликольурилов [2,3,7]) принимает конформацию «полуоткрытой книги», благодаря жесткости гетероциклического каркаса и наличию *цис*-сочленения между атомами азота. Равновесной конфигурации молекулы свойственна структурная симметрия C_1 . При этом энантиомерные формы рацемата МГУ энергетически равноценны и не оказывают влияния на форму представленного на рис. 1в спектра. В целом молекулярные параметры МГУ мало чем отличаются от таковых для ГУ и его *N*-метилпроизводных [3,7], однако определяющим фактором при изучении объемных свойств их разбавленных водных растворов является качественный состав фармакофорных (гидрофобных и протонодонорных/акцепторных) центров, который определяет особенности гидратации молекулы [4,5,8].

Таблица 1. Физические и термодинамические характеристики *N*-метилгликольурилы (рацемата)

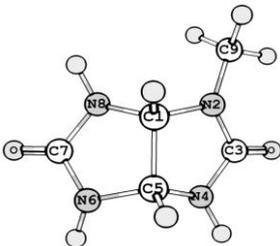
ИЮПАК (CAS) наименование	1-метилтетрагидроимидазо[4,5- <i>d</i>]имидазол-2,5(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i>)-дион	 <p>Обозначения атомов</p>
Общепринятое (в литературе) наименование	2-метил-2,4,6,8-тетразабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион (см. обозначения атомов в молекуле)	
CAS Рег. №	28889-54-5	
Брутто-формула	$C_5H_8O_2N_4$	
Молярная масса	$M_n = 156,1443$ г/моль	
Температура плавления	$t_{m.p.} = (535,3 \pm 0,5)$ К [3,4]	
Стандартная молярная энтальпия плавления	$\Delta_{fus}H_n^0 = (34,1 \pm 0,5)$ кДж/моль [3,4]	

Таблица 2. Структурные параметры молекулы МГУ: межъядерные расстояния, r_e , и углы \angle_e

$r_e, \text{Å}$	$\angle_e, \text{град}$	$r_e, \text{Å}$	$\angle_e, \text{град}$
C1–C5	1,566	N4–C5–C1	103,4
C5–N4	1,451	C5–C1–N2	103,4
C9–N2	1,444	C5–N4–C3	112,4
C1–N2	1,440	C5–N6–C7	112,2
C5–N6	1,441	C5–N4–C10	124,5
		C3–N4	1,392
		C7–N6	1,385
		C7=O	1,208
		C5–H	1,091
		C3–N4–C10	121,0
		C5–N6–C11	124,8
		C7–N6–C11	120,7
		N4–C3–N2	108,2
		–	–

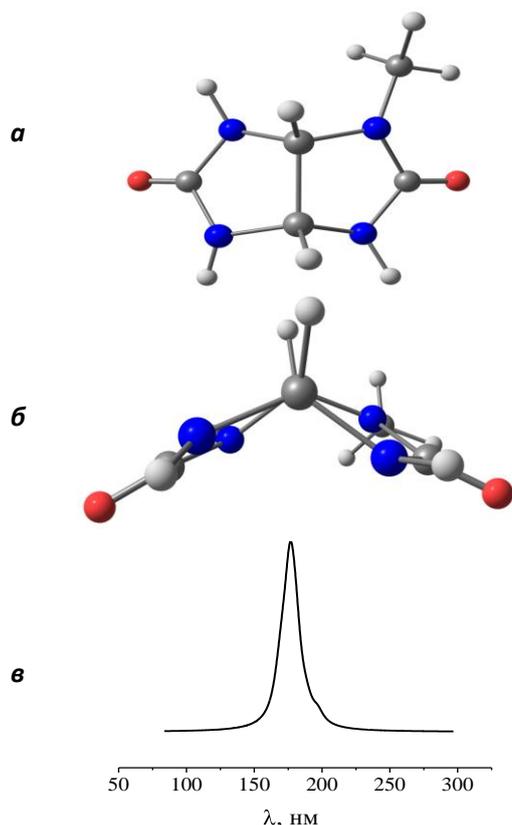


Рис. 1. Молекулярная структура МГУ: (а) и (б) – проекции перпендикулярно и параллельно плоскости бицикла; (в) – рассчитанный электронный спектр (λ – длина волны λ -перехода в спектре поглощения).

Использованный в денсиметрических опытах образец МГУ был синтезирован (в форме рацемата с 1:1-соотношением энантиомеров) согласно методике [2]. Продукт был перекристаллизован из этанола и осушен под вакуумом при $T = 370$ К. Вода (природного изотопного состава) была подготовлена путем деионизации и двукратной дистилляции до электрической проводимости $\kappa = 1,4 \cdot 10^{-6}$ См/см. Измерения плотности растворов МГУ (ρ_s) проводились в интервале моляльностей $m = (0,003 - 0,027)$ моль/кг на прецизионном денсиметре “Anton Paar DMA 5000 M” (Австрия) с общей экспериментальной погрешностью $\delta(\rho_s) = \pm 2 \cdot 10^{-5}$ г/см³.

На основании полученных данных по $\rho_s(m)$ при различных температурах с использованием известных формул [8] были рассчитаны кажущиеся молярные объемы $V_{\phi,2}$ МГУ в водном растворе, концентрационные зависимости которых адекватно

обрабатывались (посредством процедуры аппроксимирования) уравнением: $V_{\phi,2}(m) = V_2^{\circ} [\equiv V_{\phi,2}^{\infty} \equiv \bar{V}_2^{\infty}] + b_V m$, где V_2° – стандартный (отнесенный к бесконечному разбавлению) молярный объем МГУ. Для оценки значений стандартной молярной расширяемости $E_{p,2}^{\circ}$ МГУ в воде была применена процедура дифференцирования по $(T - \theta)$ зависимости [8]: $V_2^{\circ}(T) = a_0 + a_1(T - \theta) + a_2(T - \theta)^2$, где $\theta = 298,15$ К – «средневзвешенная» температура. Вычисленные таким образом величины V_2° и $E_{p,2}^{\circ}$ приведены в табл. 3, наряду со значениями $d = V_W/V_2^{\circ}$, характеризующими степень упакованности молекул в образовавшемся гидратном комплексе МГУ или ГУ. Отнесенный к молю ван-дер-ваальсов объем гликольурилы: $V_W = v_W N_A$ (N_A – постоянная Авогадро) – определялся по методу [9], учитывающему перекрытие атомных ко-сфер.

Из сравнения данных табл. 3 с упаковочными характеристиками воды *in bulk* ($d = 0.630 \pm 0.003$) следует, что ближнее гидратное окружение молекул МГУ (или ГУ) имеет более высокую, чем в объеме растворителя, плотность упаковки. Компактность структурных образований такого рода в водной среде заметно возрастает при понижении температуры и в случае ГУ становится сопоставимой с таковой для растворителя. Важно также отметить, что при сравнении величин d (табл. 3) с аналогичными отношениями для мочевины (~ 0.645 и ~ 0.629 при 298 и 318 К соответственно [5]) обнаруживается сходство в степени упакованности гидратной сферы вокруг молекул этих соединений. Данное обстоятельство дает основание полагать, что, как и в случае типично гидрофильной мочевины, природа гидратации МГУ и ГУ во многом определяется способностью донорных и акцепторных центров молекул сравниваемых гликольурилов к специфическому взаимодействию (через образование Н-связей) с молекулами H₂O. Замещение ГУ на МГУ в водном растворе сопровождается заметным разрыхлением структуры гидратокомплекса при низких температурах и ее уплотнением в области $T > 297$ К. Данный факт указывает на наличие гидрофобной составляющей в процессе гидратации МГУ.

Таблица 3. Стандартные молярные объемные свойства МГУ и ГУ в воде и характеристика упакованности молекул в образующихся гидратных комплексах этих гликольурилов при различных температурах и атмосферном давлении

Характеристика	Температура (T), К				
	278,15	288,15	298,15	308,15	318,15
V_2° (МГУ), см ³ /моль	103,1 ± 0,1	104,9 ± 0,1	106,2 ± 0,1	107,2 ± 0,1	108,0 ± 0,1
V_2° (ГУ), см ³ /моль [5]	84,8 ± 0,1	88,2 ± 0,1	91,1 ± 0,1	93,1 ± 0,1	94,7 ± 0,1
V_W/V_2° (МГУ)*	0,679 ± 0,001	0,667 ± 0,001	0,659 ± 0,001	0,653 ± 0,001	0,648 ± 0,001
V_W/V_2° (ГУ) [5]*	0,703 ± 0,001	0,678 ± 0,001	0,654 ± 0,001	0,640 ± 0,001	0,629 ± 0,001
$E_{p,2}^{\circ}$ (МГУ), см ³ /(моль·К)	0,181 ± 0,001	0,151 ± 0,001	0,121 ± 0,001	0,090 ± 0,001	0,060 ± 0,001
$E_{p,2}^{\circ}$ (ГУ), см ³ /(моль·К) [5]	0,378 ± 0,001	0,313 ± 0,001	0,248 ± 0,001	0,183 ± 0,001	0,118 ± 0,001

* $V_W = 59,6$ см³/моль для ГУ и $V_W = 70,0$ см³/моль для МГУ (здесь постулируется, что V_W не зависит от T).

Смешанная природа гидратации МГУ, обусловленная асимметричностью распределения электронной плотности между циклами молекулы и их фармакофорными группами, является причиной и наблюдаемого в табл. 3 резкого увеличения $E_{p,2}^{\circ}$ и наклона температурной зависимости этой характеристики при переходе к ГУ. Очевидно, что такой переход сопровождается заметной перестройкой структуры растворителя вокруг

гидратируемой частицы и ограничением доступности ее донорно-акцепторных центров для молекул воды. Предразрушение структуры воды с ростом T приводит к нивелированию различий в гидратации МГУ и ГУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-00716).

Иванов Евгений Викторович, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории «Термодинамика растворов неэлектролитов и биологически активных веществ» Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Россия, Иваново.

Иванова Надежда Геннадьевна, к.х.н., доцент кафедры «Химия и химические технологии в энергетике» Ивановского государственного энергетического университета им. В.И. Ленина, Россия, Иваново.

Петровская Светлана Григорьевна, инженер-исследователь лаборатории «Термодинамика растворов неэлектролитов и биологически активных веществ» Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Россия, Иваново.

Лебедева Елена Юрьевна, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории «Термодинамика растворов неэлектролитов и биологически активных веществ» Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Россия, Иваново.

Литература

1. Kostyanovsky R.G., Lyssenko K.A., Kravchenko A.N., et al. Chiral properties of *N*-alkyl-substituted glycolurils as the precursors of chiral drugs // Mendeleev Commun. 2001. V. 11. No. 4. P. 134–136.
2. Кравченко А.Н., Сигачев А.С., Максарева Е.Ю. и др. Синтез новых хиральных моно-, ди-, три и тетра-алкилзамещенных гликольурилов // Изв. акад. наук. Сер. хим. 2005. № 3. С. 680–692.
3. Абросимов В.К., Жабанов Ю.А., Краснов А.В., Иванов Е.В. Молекулярная структура метил-*N*-замещенных хиральных гликольурилов по результатам квантово-химических *DFT*-расчетов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 8. С. 29–32.
4. Ivanov E.V., Batov D.V. Enthalpies and heat capacities of solution of racemic *N*-methyl-substituted glycolurils in water at $T = (278.15 \text{ to } 313.15) \text{ K}$ // Thermochim. Acta. 2015. V. 620. P. 59–64.
5. Иванов Е.В., Абросимов В.К., Иванова Н.Г., Лебедева Е.Ю. Влияние температуры на объемные свойства водных растворов бис-мочевин // Изв. акад. наук. Сер. хим. 2007. № 10. С. 1929–1932.
6. Dunning T.H., Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. No. 2. P. 1007–1023.
7. Атавин Е.Г., Голубинский А.В., Кравченко А.Н. и др. Электронографическое исследование структуры молекулы мебикара // Журн. структ. химии. 2005. Т. 46. № 3. 430–434.
8. Ivanov E.V., Lebedeva E.Yu., Abrosimov V.K., et al. Standard molar volumes and expansibilities of 1,3-alkyl-*N*-substituted achiral glycolurils in water at $T = (278.15 \text{ to } 318.15) \text{ K}$ and $p = 0.1 \text{ MPa}$: A comparative analysis // J. Chem. Thermodyn. 2015. V. 89. P. 270–277.
9. Кузьмин В.С., Кацер С.В. Расчет ван-дер-ваальсовых объемов органических молекул // Изв. акад. наук. Сер. хим. 1992. № 4. С. 922–931.

Evgeniy Victorovich Ivanov^{*1}, *Nadezhda Gennad'evna Ivanova*², *Svetlana Grigor'evna Petrovskaya*¹, *Elena Yur'evna Lebedeva*¹

¹G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia

²Ivanovo's State Power Engineering University, Ivanovo, Russia

* e-mail: evi@isc-rus.ru

MOLECULE STRUCTURE OF *N*-METHYLGLYCOLURIL AND STRUCTURE-PACKING CHARACTERISTICS OF ITS AQUEOUS SOLUTIONS AT DIFFERENT TEMPERATURES

Abstract

Using the high-level methods of a density functional theory (*DFT*), the structural parameters of a molecule of the chiral (in racemic form) *N*-methylglycoluril (MGU) were calculated. Based on the results of densimetric study of aqueous MGU at $T = (278.15 - 318.15) \text{ K}$ и $p = 0.1 \text{ MPa}$, the structure-packing characteristics were found; namely, the standard molar volumes and expansibilities of MGU as well as the molecular packing density in the “hydration complex” being newly formed. The influence of effect of *N*-methylation in the unsubstituted glycoluril molecule on the specified thermodynamic characteristics in the aqueous solution was analyzed.

Keywords: *N*-methylglycoluril, molecule structure, aqueous solution, standard molar volume and expansibility, packing characteristics, *N*-methylation effect consequences.

УДК 541.8

И.О. Костюченко¹, А.Н. Машина¹, Ю.М. Артемкина¹, Н. В. Плешкова²,
К. Р. Седдон², В.В. Щербаков^{1*}¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия²Королевский университет Белфаста, Белфаст, Северная Ирландия* e-mail: shcherb@muctr.ru**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЙ БИС{(ТРИФТОРМЕТИЛ)СУЛЬФОНИЛ}ИМИДА И 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛПИРИДИНИЙ БИС{(ТРИФТОРМЕТИЛ)СУЛЬФОНИЛ}ИМИДА В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ**

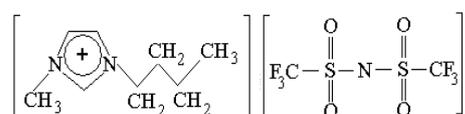
В интервале температур 20 – 65 °С измерена удельная электропроводность (ЭП) разбавленных растворов двух ионных жидкостей (ИЖ) в диметилсульфоксиде. Определена зависимость температурного коэффициента ЭП от температуры. Установлена связь между диэлектрическими характеристиками растворителя и удельной ЭП растворов ИЖ.

Ключевые слова: диметилсульфоксид, ионная жидкость, удельная электропроводность, диэлектрические характеристики.

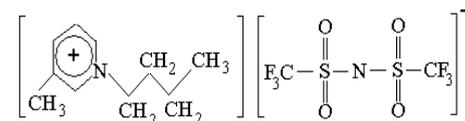
Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой низкотемпературные расплавы органических солей и относятся к «зелёным растворителям». В настоящее время ИЖ являются перспективными объектами химической технологии и научных исследований. ИЖ имеют ряд преимуществ по сравнению с обычными органическими растворителями. Ионные жидкости мало токсичны, обладают хорошей растворяющей способностью по отношению к ионным и ковалентным веществам, они химически стойки даже при высоких температурах и мало летучи. Кроме того ИЖ и их растворы в полярных растворителях имеют достаточно высокую удельную проводимость. Следует отметить, однако, что, несмотря на отмеченные преимущества ИЖ, их физико-химические свойства еще мало изучены. В первую очередь это касается удельной электропроводности (ЭП) самих ИЖ и проводимости их растворов. Не изучено также ион-молекулярное состояние ИЖ в полярных растворителях. Поэтому актуальным является изучение физико-химических свойств, в частности удельной и молярной электропроводности (ЭП) растворов ИЖ в полярных растворителях. На кафедре общей и неорганической химии проведены кондуктометрические исследования некоторых ИЖ в ацетонитриле [1-5]. Кондуктометрическому исследованию двух ИЖ: 1-бутил-3-метилимидазолий бис{(трифторметил) сульфонил} имида (ИЖ-1) и 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил) сульфонил} имида (ИЖ-2) в диметилсульфоксиде (ДМСО) посвящена настоящая работа.

Графические формулы ионных жидкостей приведены на рис. 1. Эти ИЖ были синтезированы в Лаборатории ионных жидкостей Королевского университета Белфаста. 1-бутил-3-метилимидазолий бис{(трифторметил) сульфонил} имид (ИЖ-1) ([bmim][NTf₂]), был получен реакцией метатезиса между водными растворами 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида и избытком 1,1 М

раствора лития бис{(трифторметил) сульфонил} имида, а 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил) сульфонил} имид (ИЖ-IV) был получен реакцией метатезиса между водными растворами хлорида 1-бутил-3-метилпиридиния и избытком бис{(трифторметил) сульфонил} имида лития.



1-бутил-3-метилимидазолий бис{(трифторметил) сульфонил} имид (I)



1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил) сульфонил} имид (IV)

Рис. 1. Графические формулы исследуемых ионных жидкостей (ИЖ-1) и ИЖ-2 (IV)

Удельная ЭП разбавленных растворов ИЖ-1 и ИЖ-2 увеличивается с повышением концентрации во всем исследованном интервале концентраций и температур, рис. 2. Молярная ЭП растворов ИЖ наоборот монотонно уменьшается с ростом концентраций во всем исследованном интервале концентраций и температур. Следует отметить, что при данной концентрации ЭП раствора ИЖ-1 превышает таковую для ИЖ-2, что согласуется с известным в литературе фактом большей проводимости ИЖ с катионом имидазолия по сравнению с другими ИЖ [6,7].

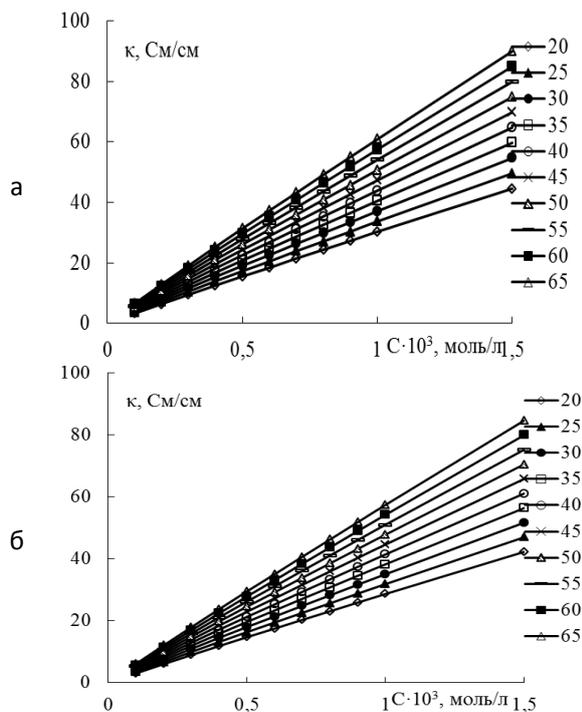


Рис. 2. Зависимость удельной ЭП растворов ИЖ-1 (а) и ИЖ-2 (б) от концентрации; значения температур указаны на графике

Наблюдаемое возрастание удельной ЭП обусловлено увеличением подвижности ионов и снижением вязкости раствора с ростом температуры. Относительный температурный коэффициент электропроводности β исследуемых ИЖ в ДМСО уменьшается при увеличении температуры, рис. 2. Уменьшение температурного коэффициента β с ростом температуры вызвано, по-видимому, разрушением структуры растворителя при нагревании. При этом происходит разрыв межмолекулярных связей и облегчается перемещение ионов ИЖ под действием электрического поля.

Важно также подчеркнуть, что энергия активации и температурный коэффициент ЭП разбавленных растворов ИЖ-1 и ИЖ-2 в пределах погрешности его определения не зависит от концентрации и одинаков для обеих ионных жидкостей. Это означает, что изменение с температурой ЭП растворов ИЖ определяется, главным образом, свойствами растворителя, а не природой растворенного вещества.

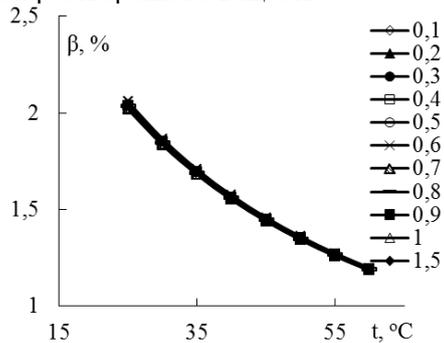


Рис. 3. Зависимость температурного коэффициента удельной ЭП растворов ИЖ-2 в ДМСО от температуры; концентрации ($\cdot 10^3$ М) указаны на графике

Проведенные ранее на кафедре общей и неорганической химии исследования [8] показали, что при повышении температуры удельная ЭП растворов неорганических солей возрастает прямо пропорционально величине предельной ВЧ ЭП растворителя. Эта пропорциональность выполняется не только для водных растворов неорганических солей [8], но также и для некоторых растворов ИЖ в ацетонитриле [2]. Интересно было проверить выполнение рассматриваемой пропорциональности для исследованных в данной работе ИЖ-1 и ИЖ-2.

На рис. 4 приведена построенная по измеренным в настоящей работе величинам удельной ЭП и рассчитанным величинам предельной ВЧ ЭП зависимость $k - k_{\infty}$. Как и ожидалось, с ростом температуры удельная ЭП ИЖ возрастает прямо пропорционально величине предельной ВЧ ЭП ДМСО.

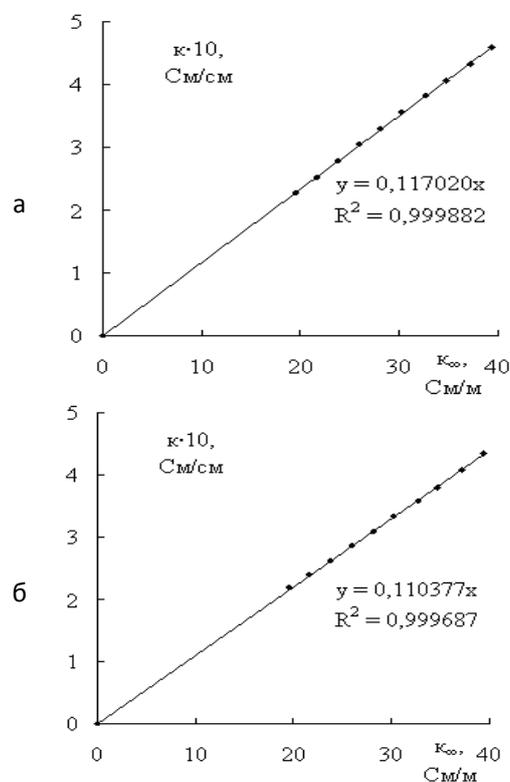


Рис. 4. Зависимость $k - k_{\infty}$ для 0,1 М раствора ИЖ-1 (а) и ИЖ-2 (б) в ДМСО

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что температурная зависимость ЭП исследованных растворов ИЖ определяется диэлектрическими характеристиками растворителя (ДМСО). При повышении температуры удельная ЭП растворов ИЖ возрастает прямо пропорционально величине отношения статической ДП к времени дипольной диэлектрической релаксации, т.е. пропорционально предельной ВЧ ЭП растворителя (ДМСО).

«Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-29 00194)»; Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

Костюченко Илья Олегович, студент 4 курса Факультета естественных наук РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Машина Анна Николаевна, студент 4 курса Факультета естественных наук РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия,

Артемкина Юлия Михайловна к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Плешкова Наталья Владимировна к.х.н., научный исследователь Лаборатории ионных жидкостей Королевского университета Белфаста, Белфаст, Северная Ирландия.

Седдон Кеннет Ричард, профессор, директор Лаборатории ионных жидкостей Королевского университета Белфаста, Белфаст, Северная Ирландия.

Щербаков Владимир Васильевич д.х.н., профессор, декан факультета естественных наук РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Артемкина Ю.М., Ворошилова Ю.В., Плешкова Н.В., Калугин О.Н., Седдон К.Р., Щербаков В.В. Ассоциация некоторых ионных жидкостей в ацетонитриле по данным кондуктометрических измерений //Успехи в химии и химической технологии. -М.: 2008. Т. 22. № 3. С. 11-15.
2. Щербаков В.В., Артемкина Ю.М., Плешкова Н.В., Седдон К.Р. Предельная высокочастотная проводимость растворителя и электропроводность растворов электролитов //Электрохимия. 2009. Т. 45. № 8. С. 986-988.
3. Артемкина Ю.М., Щербаков В.В., Плешкова Н.В., Седдон К.Р. Электропроводность концентрированных растворов тригексилтетрадецилфосфоний хлорида в ацетонитриле //Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. 25, № 3. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. С. 41-45.
4. Короткова Е.Н., Артемкина Ю.М., Кузнецов Н.М. Плотность тригексилтетрадецилфосфоний бис{(трифторметил)сульфонил}амида и его растворов в ацетонитриле //Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. 26, № 2. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. С. 32-35.
5. Артемкина Ю.М., Короткова Е.Н., Плешкова Н.В., Седдон К.Р., Чумак В.Л., Щербаков В.В. Ассоциация три-гексилтетрадецилфосфоний бис {(трифторметил) сульфони́л} амида в ацетонитриле по данным кондуктометрических измерений // В сб. научн. Трудов «Успехи в химии и химической технологии». -М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2014. Т. 28. № 2 (151). С. 100-102.
6. Асланов Л.А. Ионные жидкости в ряду растворителей/ Л.А. Асланов, М.А. Захаров, Н.Л. Абрамычева. – М.: Изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова, 2005. – 272 с.
7. Koel M. Physical and chemical properties of ionic liquids based on the dialkylimidazolium cation/ M. Koel, K. Mihkel // Proc. Estonian Acad. Sci. Chem., 2000. – V. 49, №3. – P. 145-155
8. Щербаков В., Артемкина Ю., Ермаков В. Растворы электролитов. Электропроводность растворов и диэлектрические свойства полярных растворителей. Saarbrucken, Palmarium Academic Publishing. 2012. - 132 с.

Kostyutchenko Ilya Olegovitch¹, Mashina Anna Nikolaevna¹, Artemkina Yuliya Mikhaylovna¹, Natalia Vladimirovna Plechkova², Kenneth Richard Seddon², Shcherbakov Vladimir Vasilyevitch¹

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

²Queen's University of Belfast, Northern Ireland, UK.

* e-mail: shcherb@muctr.ru

CONDUCTIVITY 1-BUTYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM BIS{(TRIFLUOROMETHYL)SULFONYL}IMIDE AND 1-BUTYL-3-METHYLPIRIDINIUM BIS{(TRIFLUOROMETHYL)SULFONYL}IMIDE SOLUTIONS IN DIMETHYL SULFOXIDE

Abstract

Specific conductivity (SC) of the diluted solutions of two ionic liquids (IL) in a dimethyl sulfoxide in the range of temperatures of 20 - 65 °C is measured. Dependence of temperature coefficient of the SC on temperature is defined. Connection between dielectric characteristics of solvent and the specific SC of IL solutions is established.

Keywords: dimethyl sulfoxide, ionic liquid, specific conductivity, dielectric characteristics.

УДК 547.992.2

А.Х. Жакина, А.К. Амирханова, Е.П. Василец*, А.Р. Рапиков

Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, г. Караганда, Казахстан
100008, Караганда, ул. Алиханова, д.1.

*e-mail: vassilets88@mail.ru

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОГО И МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ

Созданы гуминовые сорбенты на основе углей с применением энергии микроволн и ультразвука в присутствии окислителей в процессе получения и функционализации структуры гуминовых кислот. Источником получения гуминовых кислот являлись угли Шубаркольского месторождения. Для гуминовых кислот и их функциональных производных, полученных под воздействием микроволнового и ультразвукового воздействия, изучены сорбционные свойства в процессах очистки сточных вод от ионов металлов. Результаты исследования подтверждают возможность применения ультразвукового и микроволнового облучения для получения сорбентов.

Ключевые слова: уголь, ультразвуковое облучение, микроволновое облучение, гуминовая кислота, сорбция.

Сточные воды и сбросные технологические растворы, содержащие катионы цветных металлов в количестве выше ПДК, в настоящее время очищают реагентным способом, в результате которого образуется большое количество осадков с достаточно высоким содержанием цветных металлов. Другие методы очистки стоков: электрокоагуляция, электродиализ, обратный осмос, ультрафильтрация - имеют локальный масштаб использования. Поэтому большое значение приобретают сорбция и ионный обмен, позволяющие эффективно извлекать цветные металлы из сбросных растворов различного солевого состава [1].

Литературный обзор показывает, что гуминовые кислоты являются перспективным природным сорбентом для очистки сточных вод и сбросных технологических растворов. Как известно, гуминовые вещества впервые были выделены из торфа. Позднее источниками для получения материалов на основе гуминовых кислот стали служить почвы, сапрпель, лигносульфонат и бурые угли, что актуально для Казахстана, обладающего большими запасами углей, а также отходами производства.

Повышение сорбционных свойств углей возможно при осуществлении процессов окисления углей. Структура и поверхность углей при реализации процесса окисления разными окислителями обогащается различными кислородсодержащими функциональными группами. В качестве окислителей нами были выбраны растворы перекиси водорода, азотной кислоты и серной кислоты, которые служат окисляющими и модифицирующими добавками для проведения процесса окисления, в том числе под действием ультразвука и микроволн. Выбор окислителей связан с возможностью окисления углей и введением в их состав модифицирующих

серо- и азотсодержащих групп в условиях сонолиза и микроволнового облучения.

Наибольший интерес для интенсификации различных химических превращений углей и для получения ценных углехимических продуктов представляет использование ультразвука и микроволнового излучения.

В работах [2-7] отмечается высокая перспективность создания материалов с заданными свойствами с применением энергии микроволн и ультразвука. Поэтому применение ультразвука и микроволновой обработки в процессах окисления углей, извлечения гуминовых кислот из углей и создание на их основе сорбентов актуально.

Нами [8-9] изучено влияние ультразвукового и микроволнового облучения на сорбционный процесс гуминовых кислот на примере окисленных углей Шубаркольского месторождения.

Для исследования извлечения гуминовых кислот из углей с ультразвуковым воздействием (УЗО) использовали лабораторную установку типа ИЛ100-6/2 с частотой 22 кГц, интенсивностью ультразвука – 4,3 Вт/см², времени воздействия – 15 минут. Для исследования извлечения гуминовых кислот из углей с микроволновым воздействием (МВ) использовали бытовую микроволновую печь, мощностью – 350 Вт, временем воздействия 15 минут.

Окисление углей проводилось по следующей методике. Готовилась 20% водно-угольная суспензия, к ней приливалось 15%-ый раствор окислителя (перекись водорода, азотная или серная кислота) и полученная реакционная смесь подвергалась ультразвуковому, либо микроволновому воздействию. После чего смесь отфильтровывалась и сушилась. Из полученного окисленного угля нарабатывался гумат натрия. Синтез гумата проводили по следующей методике. Уголь присыпали к 2%-му раствору гидроксида натрия в соотношении 1:5 (Т:Ж). Смесь кипятили на

водяной бане в течение 1 часа, после чего давали смеси остыть и отделяли жидкий слой, содержащий раствор гумата натрия, от непрореагировавшего угля. Из раствора гумата натрия кислотой высаживали ГК. Полученные образцы изучены на сорбционные свойства.

Для изучения сорбционных свойств полученных образцов, был приготовлен модельный раствор, содержащий ионы железа, кобальта, никеля, меди и цинка. Данные по сорбционным свойствам полученных образцов представлены в таблице 1 и на рисунке 1.

Таблица 1. Сорбционные характеристики гуминовых кислот

Образец	Fe ²⁺		Co ²⁺		Ni ²⁺		Cu ²⁺		Zn ²⁺	
	мг/л	α, %								
Модельный раствор	90,77	-	365,399	-	261,806	-	264,239	-	286,395	-
ГК исходн.	2,346	97,42	294,676	19,36	199,244	23,89	85,317	67,71	226,735	20,83
ГК+H ₂ O ₂	2,098	97,69	297,086	18,69	198,195	24,29	53,471	79,76	229,230	19,96
ГК+HNO ₃	4,035	95,55	308,450	15,58	207,415	20,77	78,200	70,40	238,325	16,78
ГК+HNO ₃ +УЗО	5,846	93,56	310,299	15,07	209,038	20,15	89,283	66,21	241,956	15,51
ГК+HNO ₃ +МВ	4,079	95,50	312,054	14,59	210,942	19,42	68,650	74,01	242,858	15,20
ГК+H ₂ SO ₄	5,642	93,78	321,734	11,94	219,819	16,03	81,055	69,32	250,600	12,49
ГК+H ₂ SO ₄ +УЗО	6,060	93,32	317,427	13,12	215,736	17,59	75,899	71,27	247,631	13,53
ГК+H ₂ SO ₄ +МВ	8,799	90,30	317,427	13,12	215,736	17,59	89,283	66,21	241,956	15,51

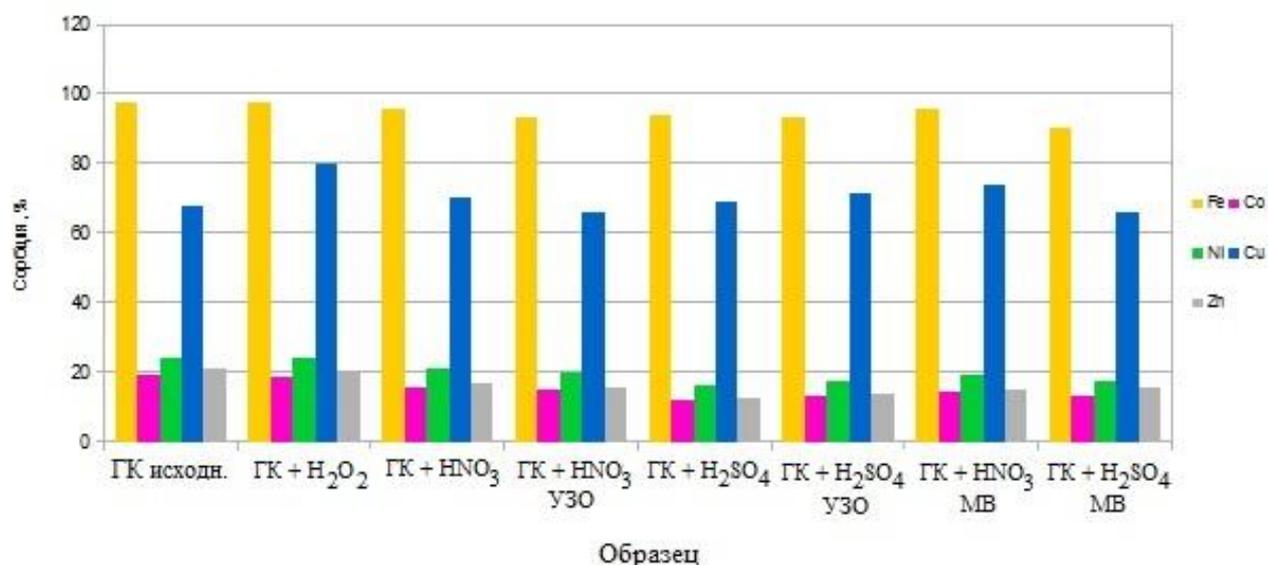


Рис. 1. Графическое отображение сорбционных характеристик гуминовых кислот

Как видно из данных, приведённых в таблице 1 и на рисунке 1, сорбенты, созданные на основе гуминовой кислоты с применением окислителей (перекись водорода, азотная кислота, серная кислота), а так же ультразвукового и микроволнового излучений практически полностью извлекают из модельного раствора ионы железа. Невысокое значение сорбции ионов кобальта, никеля, меди и цинка объясняется достижением максимального насыщения сорбента и менее

устойчивым характером комплексов этих металлов с гуминовой кислотой, в сравнении с комплексами ГК с железом.

Таким образом, большие запасы окисленных углей и сравнительно высокая сорбционная емкость делают экономически целесообразным применение гуминовых кислот в технологиях очистки. Полученные сорбенты могут быть рекомендованы в качестве дешевых и эффективных сорбентов для очистки сточных вод.

Жакина Алма Хасеновна, к.х.н., доцент, зав. лаб. Химии полимеров Института органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, Казахстан, Караганда.

Амирханова Айтжан Кабжановна, к.х.н., в.н.с. лаб. Химии полимеров Института органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, Казахстан, Караганда.

Василец Евгений Петрович, м.н.с. лаб. Химии полимеров Института органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, Казахстан, Караганда.

Рапиков Алишер Рахимбекович, магистрант I курса химического факультета Карагандинского государственного университета им. Е.А. Букетова, Казахстан, Караганда.

Литература

1. Чиркст Д.Э., Черемисина О.В., Иванов М.В., Чистяков А.А., Жадовский И.Т. Изотерма обмена катионов никеля и натрия на железомарганцевых конкрециях // ЖПХ.- 2006.- Т. 79.- №7.- С. 1101-1105.
2. Thostenson E.T., Chou T.W. Microwave processing: Fundamentals and Applications // Composites: Part. – 1999. - А 30. - Р. 1055-1071
3. Бердоносоев С.С. Микроволновая химия // Соросовский образовательный журнал. – 2001. -Т. 7. - №1. – С.32-38.
4. Рахманкулов Д.Л., Бикбулатова Н.С., Шулаев Н.С., С.Ю Шавшукова Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. - М. Химия, 2003. - 220 с.
5. Мейсон Т., Линдли Дж., Дэвидсон Р. Химия и ультразвук // пер. с англ. Л.И. Кирковского; Под ред. А.С. Козьмина. - М.: Мир, 1993. - 190 с.
6. Кузнецов О.А., Ефимова С.А. Применение ультразвука в нефтяной промышленности.- М.: Наука, 1983. - 192 с.
7. Кардашев Г.А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии.– М.: Химия, 1990. – 208 с
8. Аккулова З.Г., Амирханова А.К., Жакина А.Х., Кудайберген Г.К., Василец Е.П., Садыкова О.В. Очистка сточных вод обогащения свинцово-цинковых руд гуминоминеральными сорбентами на основе отходов угледобычи // Материалы Междунар. научно-практ. конф., посвященной памяти академика Букетова Е.А. «Химия и металлургия комплексной переработки минерального сырья. – Караганда, 2015. – С.741-746.
9. Василец Е.П., Жакина А.Х., Амирханова А.К., Кудайберген Г.К. Исследование влияния ультразвуковой обработки и перекиси водорода на процесс окисления шубаркольских углей // Тез. докл. XXVI Рос. молодеж. науч. конф., посвящ. 120-летию со дня рождения академика Н.Н. Семенова, Екатеринбург, 27-29 апр. 2016. - Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2016. – С. 20-21.

Zhakina Alma Khasenovna, Amirkhanova Aitzhan Kabzhanovna, Vassilets Evgeniy Petrovich, Rapikov Alisher Rahimbekovich

Institute of organic synthesis and coal chemistry of the Republic of Kazakhstan, Kazakhstan, Karaganda

*e-mail: vassilets88@mail.ru

STUDY CONCERNING POSSIBILITY TO USE ULTRASOUND AND MICROWAVE RADIATION FOR SORBENTS PRODUCTION

Abstract

Humic sorbents were produced on the basis of coal using energy of microwave and ultrasound over oxidising agents in the process of production and functionalisation of humic acids structure. Shubarkol coals were the source material for humic acids production. Sorption properties of humic acids and their functional derivatives, which were produced under the influence of microwave and ultrasound exposure, were studied in the process of waste waters cleansing from metal ions. The results of the study show the possibility to use ultrasound and microwave exposure for sorbents production.

Key words: coal, ultrasonic irradiation, microwave irradiation, humic acid, sorption

УДК 541.8: 537.226

А.Н. Машина, И.О. Костюченко, Ю.М. Артемкина, В.В. Щербаков*

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

* e-mail: shcherb@muctr.ru**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЙОДИДА КАЛИЯ В СМЕСЯХ ВОДЫ С АЦЕТОНИТРИЛОМ И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ**

В интервале температур 20 – 65 °С измерена удельная электропроводность (ЭП) 0,01 М растворов КИ в смесях вода-ацетонитрил и вода диметилсульфоксид. Определена зависимость температурного коэффициента ЭП от состава смешанных растворителей и от температуры. Рассчитана предельная высокочастотная ЭП исследуемых водно-органических смесей и установлена связь между диэлектрическими характеристиками растворителя и удельной ЭП раствора КИ.

Ключевые слова: вода, ацетонитрил, диметилсульфоксид, растворы, удельная электропроводность, диэлектрические характеристики.

Ацетонитрил (АН) и диметилсульфоксид (ДМСО) – являются важными полярными растворителями, которые используются в разных областях химии и фармакологии. Для повышения эффективности химико-технологических процессов необходимо знать физико-химические свойства чистых и смешанных растворителей, в частности,

это касается и смесей воды с ацетонитрилом (АН) и диметилсульфоксидом (ДМСО). В настоящей работе проведен анализ опубликованных в литературе диэлектрических характеристик АН, ДМСО и их смесей с водой [1-4] и рассчитаны величины предельной высокочастотной ЭП [5,6] АН, ДМСО и их водных растворов, табл.1.

Таблица 1. Диэлектрические характеристики АН и ДМСО в интервале температур 20 – 65 °С

t, °С	Ацетонитрил			ДМСО		
	ϵ_s	τ , пс	κ_∞ , См/м	ϵ_s	τ , пс	κ_∞ , См/м
20	36,7	4,43	73,3	47,1	21,6	19,5
25	35,9	4,14	76,8	46,4	19,2	21,6
30	35,2	3,92	79,5	45,9	17,3	23,7
35	34,3	3,70	82,1	45,2	15,6	25,9
40	33,6	3,47	85,7	44,5	14,2	28,1
45	32,7	3,28	88,3	43,9	13,0	30,2
50	32,2	3,14	90,8	43,3	11,9	32,6
55	31,4	2,97	93,6	42,6	11,0	34,7
60	31	2,85	96,3	42,0	10,1	37,2
65	30,3	2,71	99,0	41,3	9,4	39,3

Проведенные ранее на кафедре общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева исследования проводимости водных растворов электролитов показали, что при повышении температуры удельная ЭП этих растворов возрастает прямо пропорционально предельной ВЧ ЭП воды [7]. Представлялось целесообразным проверить выполнение этой закономерности для растворов КИ в ацетонитриле и ДМСО. На рис. 1 приведены зависимости $\kappa - \kappa_\infty$ для 0,1 М растворов КИ в этих растворителях. В случае 0,1 М растворов КИ в ацетонитриле зависимость $\kappa - \kappa_\infty$ описывается уравнением $\kappa = 0,01264\kappa_\infty$, а в ДМСО – $\kappa = 0,01286\kappa_\infty$. С учетом погрешностей определения предельной ВЧ ЭП растворителей (5 и 15 % соответственно для ацетонитрила и ДМСО) можно считать, что

удельную ЭП 0,1 М раствора КИ в рассматриваемых растворителях с погрешностью, которая не превышает 2 %, можно описать уравнением $\kappa = 0,0127\kappa_\infty$.

Представляет интерес сопоставить влияние содержания неэлектролита на удельную ЭП раствора КИ. На рис. 2 приведены зависимости удельной ЭП 0,01 М КИ от концентрации ацетонитрила (рис. 2а) и ДМСО (рис. 2б) при температурах 25 и 60 °С. Следует отметить, что в водных растворах ацетонитрила удельная ЭП КИ существенно выше, чем в смесях воды с ДМСО. Это обусловлено тем фактом, что предельная ВЧ ЭП ацетонитрила выше, чем ДМСО [6].

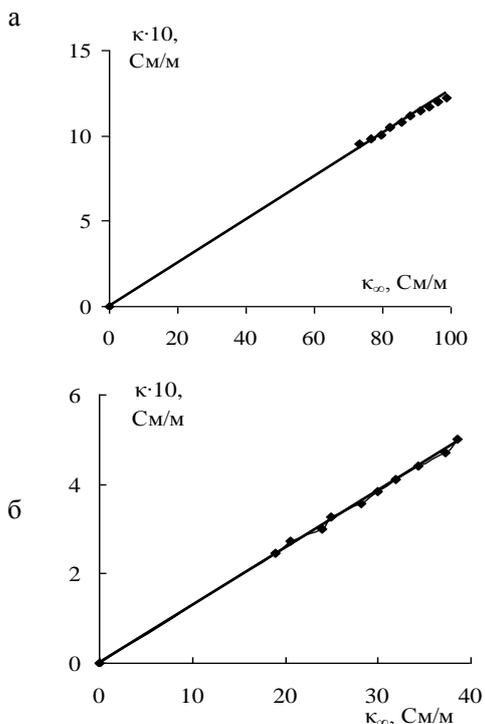


Рис. 1. Зависимость $\kappa - \kappa_{\infty}$ для 0,1 М раствора КІ в ацетонитриле (а) и диметилсульфоксиде (б)

В растворах ацетонитрила в интервале температур 20 – 45 °С минимальная ЭП наблюдается при 60 объемн. % АН, а при $t > 45$ °С – при 80 объемн. %. В случае водных растворов ДМСО положение минимума не зависит от температуры и наблюдается при 80 объемн. %.

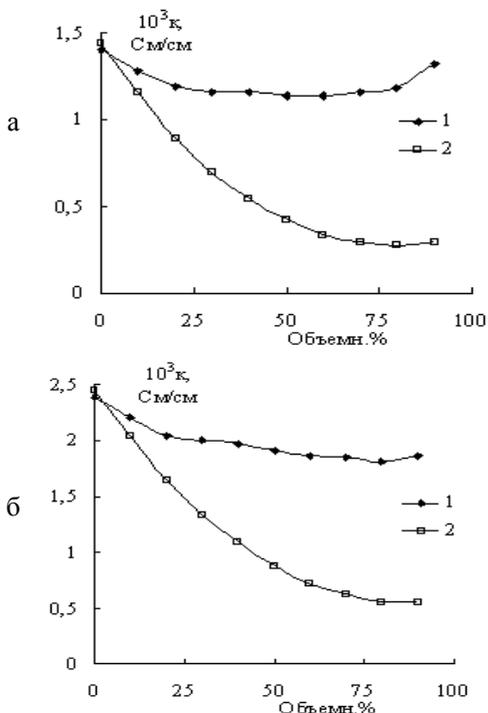


Рис. 2. Зависимость удельной ЭП 0,01 М растворов КІ смесей вода-ацетонитрил (1) и вода ДМСО(2) от состава при температурах 25 (а) и 60 (б) °С

Зависимость удельной ЭП 0,1 М раствора КІ от предельной ВЧ ЭП смешанного растворителя вода-ДМСО приведена на рис. 3. Как видно из этого

рисунка, в водно-органических смесях наблюдается две области кривых: в богатых неэлектролитом области (область 1, рис. 3а) выполняется описываемая уравнениями ($\kappa = K\kappa_{\infty}$) пропорциональность удельной ЭП величине κ_{∞} смешанного растворителя (рис. 3б). При концентрации ДМСО ≤ 20 объемн.% эта пропорциональность нарушается (область 2, рис. 3). Причиной не выполнения пропорциональности может быть пересольватация ионов электролита, при которой молекулы воды в сольватных оболочках ионов заменяются молекулами ДМСО.

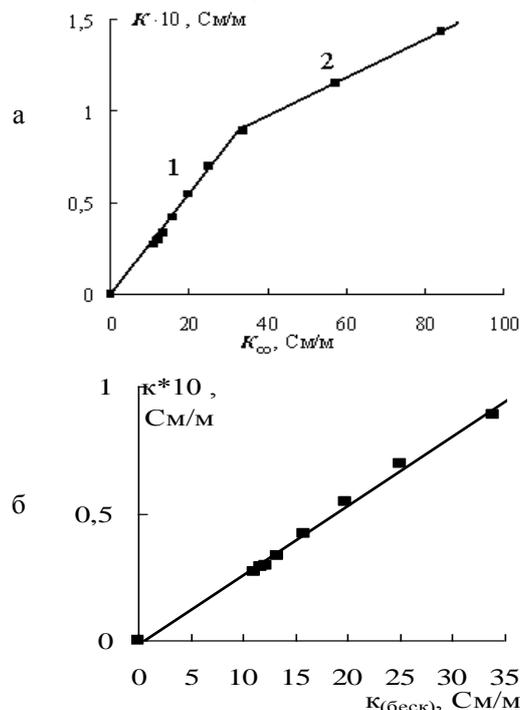


Рис. 3. Зависимость $\kappa - \kappa_{\infty}$ для 0,1 М раствора КІ в смеси вода-ДМСО; $t = 25$ °С (а) и эта же зависимость при концентрации ДМСО ≥ 20 объемн.%

Удельная ЭП раствора КІ в смеси вода-ДМСО и предельная ВЧ ЭП этой смеси ниже, чем соответствующие величины для смеси вода-ацетонитрил. Интересно проанализировать зависимость $\kappa - \kappa_{\infty}$ для 0,01 М раствора КІ для обеих исследуемых систем. Такая зависимость представлена на последнем графике (рис. 4).

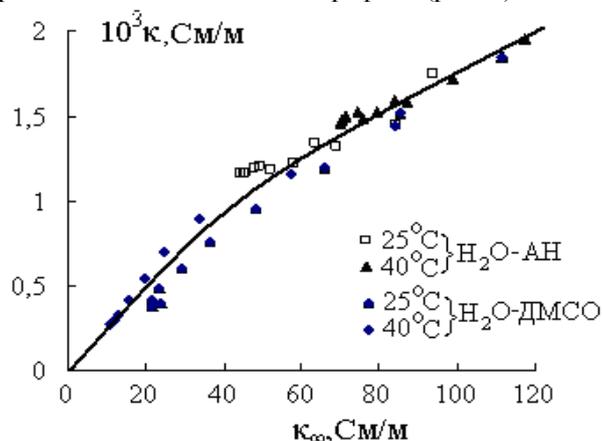


Рис. 4. Зависимость $\kappa - \kappa_{\infty}$ для 0,01 М раствора КІ в смеси вода-АН и вода-ДМСО при температурах 25 и 40 °С

Как видно из представленной на рис. 4 зависимости, на единую кривую укладываются экспериментальные значения удельной ЭП 0,01 М раствора KI как в смеси вода-АН, так и в смеси вода-ДМСО. При этом, как выше отмечалось, в богаты органическим компонентом смеси вода-ДМСО удельная ЭП 0,01 М раствора KI возрастает прямо пропорционально предельной ВЧ ЭП растворителя.

Таким образом, температурная зависимость растворов йодида калия в смесях вода-ацетонитрил

и вода-ДМСО определяется диэлектрическими характеристиками смешанных водно-органических растворителей, в частности определяемой отношением статической ДП к времени дипольной диэлектрической релаксации предельной высокочастотной проводимости.

«Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-29 00194)»; Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

Машина Анна Николаевна, студент 4 курса Факультета естественных наук РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия,

Костюченко Илья Олегович, студент 4 курса Факультета естественных наук РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Артекина Юлия Михайловна к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Щербаков Владимир Васильевич д.х.н., профессор, декан факультета естественных наук РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов. М.: Наука, 1977. – 400 с.
2. Kaatze U. Dielectric Spectrum of Dimethyl Sulfoxide/Water Mixtures as a Function of Composition/ U. Kaatze, R. Pottel, M. Schafer // J. Phys. Chem. –1989. –V. 93. – P. 5623-5627.
3. Zijie Lu, Evangelos Manias. Dielectric Relaxation in Dimethyl Sulfoxide/Water Mixtures Studied by Microwave Dielectric Relaxation Spectroscopy//J. Phys. Chem. A. – 2009. – № 113. – P. 12207-12214
4. Li-Jun Yang, Xiao-Qing Yang. Dielectric Properties of Binary Solvent Mixtures of Dimethyl Sulfoxide with Water//International Journal of Molecular Sciences. – 2009. – № 10. – P. 1261-1270.
5. Щербаков В.В. Дисперсия высокочастотной проводимости полярных растворителей. // Электрохимия, 1994. – Т. 30. № 11. – С. 1367-1373.
6. Щербаков В. В., Артёмкина Ю. М. Диэлектрические свойства растворителей и их предельная высокочастотная электропроводность. //Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 6. С. 1058 – 1061.
7. Щербаков В., Артекина Ю., Ермаков В. Растворы электролитов. Электропроводность растворов и диэлектрические свойства полярных растворителей. Saarbrucken, Palmarium Academic Publishing. 2012. - 132 с.

Mashina Anna Nikolaevna, Kostyutchenko Ilya Olegovitch, Artemkina Yuliya Mikhaylovna, Shcherbakov Vladimir Vasilyevitch

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: shcherb@muctr.ru

CONDUCTIVITY OF SOLUTIONS OF IODIDE OF POTASSIUM IN WATER MIXES WITH THE ACETONITRILE AND THE DIMETHYL SULFOXIDE

Abstract

Specific conductivity (SC) of KI solutions is measured in mixes water-acetonitrile and water-dimethyl sulfoxide solutions in the range of temperatures of 20 - 65 °C . Dependence of temperature coefficient of the SC on composition of the mixed solvents and on temperature is defined. The limit high-frequency SC of the studied water and organic mixes is calculated. Connection between dielectric characteristics of solvent and the specific SC of KI solution is established.

Keywords: water, acetonitrile, dimethyl sulfoxide, solutions, specific conductivity, dielectric properties

УДК 547.821:547.812.6:547.814.5

С.Ю. Иванов, Н.А. Пожарская*

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

125047, Москва, ул. Миусская пл., д. 9

* e-mail: cumarin@mail.ru**НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ КУМАРИНЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИДИНОВ**

В работе впервые применен метод Катрицкого для синтеза симметричных 4-арил-2,6-дикумаринилпиридинов. Показана перспективность использования этого метода для получения несимметричных 2-кумаринил-4,6-дизамещенных пиридинов. Получен ранее неописанный 3-(2-(1*H*-бензо[*d*][1,2,3]триазол-1-ил)ацетил)кумарин, что является успешным примером экологически чистого йод-индуцированного региоселективного прямого алкилирования азолов через образование алкильодидов *in situ*.

Ключевые слова: кумарин, пиридин, бензотриазол, синтез Катрицкого.

Замещенные и конденсированные пиридины обладают высокой реакционной способностью, благодаря чему широко используются в гетероциклическом синтезе. Также они известны, как соединения, обладающие высокой биологической и фармакологической активностью [1]. Системы, содержащие пиридиновые фрагменты, особенно 2,4,6-триарилпиридины, имеют огромный интерес из-за своего уникального места в медицинской химии [2-6]. Недавние исследования выявили высокую биологическую активность триарилпиридинов, что послужило импульсом для дальнейших исследований в области использования этой структуры в качестве нового терапевтического класса лекарств [7-10].

Кумарин тоже известен, как биологически активное вещество. Он и его многочисленные метаболиты широко распространены в природе [11]. Производные кумарина являются важным классом гетероциклических соединений. Интерес к ним в последние годы не только не ослабел, но и значительно возрос [12-16].

В связи с этим, было бы интересно совмещение систем кумарина и пиридинового кольца.

Одним из широко используемых методов синтеза пиридинов является реакция Крэнке, которая уже была применена для подобных целей [17]. Также были синтезированы различные 4-арил-2,6-дикумаринилпиридины конденсацией 1-(2*H*-1-бензопиран-2-он-3-ил)-3-арилпроп-2-ен-1-онов с мочевиной или амидными производными с использованием Bi(III) и катализатора: нитрат- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnCl}_2$. [18] Однако эти методы имеют некоторые недостатки. Среди них высокая продолжительность реакции, сложность выделения и очистки продуктов, а также сложные условия реакции.

Последним достижением был синтез 3,3'-(4-арилпиридин-2,6-диил)бис(2*H*-хромен-2-онов) в путем *one-pot* синтеза, который представляет собой

многокомпонентную реакцию 3-ацетилкумарина, соответствующего ароматического альдегида и ацетата аммония в уксусной кислоте при микроволновом облучении [19]. К плюсам данного метода можно отнести достаточно высокие выходы, высокую скорость реакции. К недостаткам - использование микроволнового облучения, что можно осуществить только в лаборатории, имеющей специализированное сертифицированное оборудование, а также невозможность синтезировать производные пиридина, содержащие во 2 и 6 положениях различные, а не одинаковые заместители.

В данной работе был применен новый подход к синтезу 2-кумаринил-4,6-диарил(//алкил)замещенных пиридинов с использованием метода Катрицкого. О данном методе впервые было сообщено в 1999 году, как о [3 + 2 + 1] синтезе 2,4,6-тризамещенных производных пиридина [20]. В оригинальной методике по реакции Михаэля идет присоединение α -бензотриазолил кетонов к α , β -ненасыщенным карбонильным соединениям. Эта реакция напоминает синтез пиридина Кренке и является продолжением предыдущих исследований Катрицкого с производными бензотриазола, из которых получали пиридинкарбонильные соединения, 2-тиопиридины, 5-алкил-2,4-дифенилпиридины и 2-аминопиридины.

Такой подход привлекателен, так как оба компонента могут быть легко синтезированы или являются коммерчески доступными. Наличие данных исходных материалов позволяет эффективно получать различные по структуре 2,4,6-тризамещенные пиридины при сочетании с ацетатом аммония в уксусной кислоте при кипячении с обратным холодильником [21].

Таким образом мы получили ранее неописанный 3-(2-(1*H*-бензо[*d*][1,2,3]триазол-1-ил)ацетил)кумарин **3** (схема 1).

Схема 1

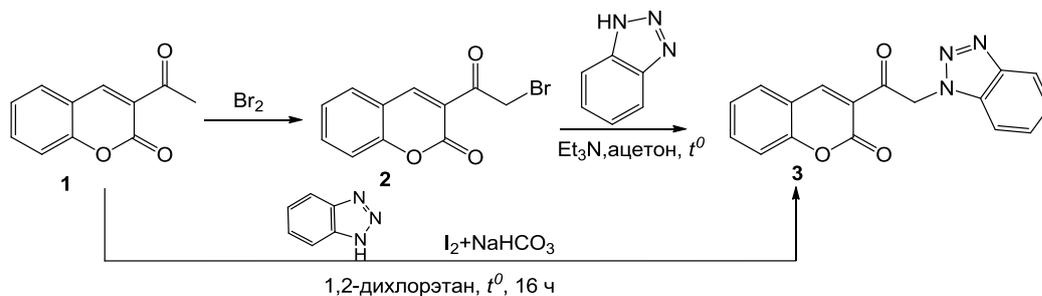
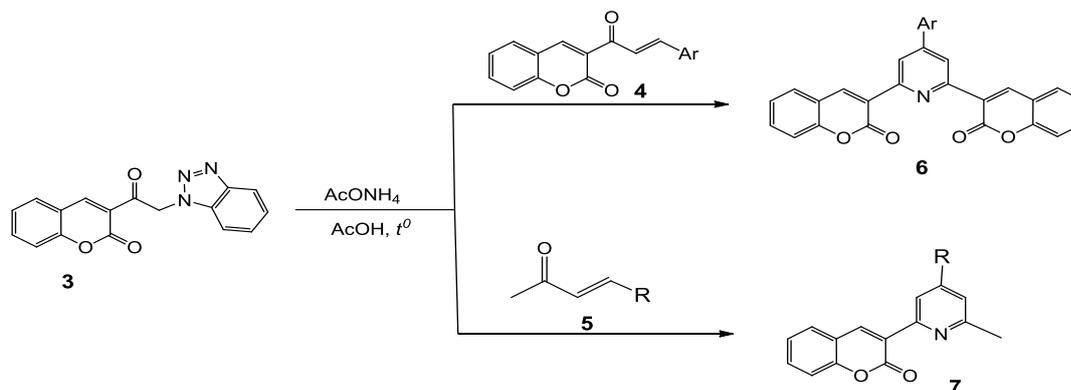


Схема 2



Нами предложены два пути синтеза соединения **3**. Первый основан на последовательном bromировании 3-ацетилкумарина **2** и бимолекулярном нуклеофильном замещении введенного галогена на бензотриазолил радикал. Стадия превращения **2** в **3** может быть проведена, как в дихлорэтане с добавлением гидрокарбоната натрия в качестве основания, так и в ацетоне в присутствии триэтиламина. Во втором случае реакция идет гораздо быстрее.

Альтернативный путь основан на современном подходе с использованием йода, который индуцирует образование связей C-C и C-N. Данный способ оказался весьма эффективным, а также его можно считать приемлемым ввиду чистоты реакции и мягких условий. Этот процесс относится к экологически чистым, успешным примерам йод-индуцированного региоселективного прямого алкилирования азолов через образование алкилйодидов *in situ*.

На следующей стадии полученное соединение **3** было использовано в качестве α -бензотриазолил кетонной компоненты в методе Катрицкого (Схема 2). В роли α , β -ненасыщенного карбонильного

соединения были использованы халконы типа **4** и **5**, полученные конденсацией соответствующих метилкетонов и альдегидов.

Таким образом также, как и в работе [19] нами были получены симметричные 4-арил-2,6-дихалкоуридил пиридины **6**. В отличие от уже описанного метода температура реакции была ниже примерно на 30⁰C, а сам синтез осуществлялся без микроволнового облучения, но с примерно таким же выходом. Эти факты можно считать преимуществом перед уже описанным методом [19].

В настоящее время на стадии выделения и очистки находится синтез ранее неописанных производных 4-арил-2-кумаринил-6-метилпиридинов **7**.

Ввиду изложенного материала, а также высокой перспективности использования азолов и их производных в качестве интермедиатов в синтезе различных гетероциклических систем, осуществленный нами путь является весьма перспективным и может быть использован в практике синтеза соединений, содержащих кумариновый и пиридиновый фрагменты.

Иванов Сергей Юрьевич, студент 2 курса факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Пожарская Наталья Анатольевна, к.х.н., доцент кафедры Органической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Yu T., Yang S., Zhao Y. Synthesis and fluorescence properties of 7-hydroxy-3-(2-pyridyl) coumarin derivatives // *Research on Chemical Intermediates*. – 2012. – V. 38. – P. 215-222.
2. Balasubramanian M., Keay J. G., Katritzky A. R. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II* // Pergamon Press. – 1996. – V. 5. – P. 245-300.

3. Klimesova V., Svoboda M., Waisser K. New pyridine derivatives as potential antimicrobial agents // *IL Farmaco*. – 1999. – V. 54. – P. 666-672.
4. Enyedy I. J., Sakamuri S., Zaman W. A. Pharmacophore-based discovery of substituted pyridines as novel dopamine transporter inhibitors // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2003. – V. 13. – P. 513-517.
5. Pillai A. D., Rathod P. D., Franklin P. X. Novel drug designing approach for dual inhibitors as anti-inflammatory agents: implication of pyridine template // *Biochemical and Biophysical Research Communications*. – 2003. – V. 301. – P. 183-186.
6. Kim B. Y., Ahn J. B., Lee H. W. Synthesis and biological activity of novel substituted pyridines and purines containing 2,4-thiazolidinedione // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2004. – V. 39. – P. 433-447.
7. Lowe G., Droz A. S., Vilaivan T. Cytotoxicity of (2,2':6',2"-terpyridine)platinum(II) complexes to *Leishmania donovani*, *Trypanosoma cruzi*, and *Trypanosoma brucei* // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 1999. – V. 42. – P. 999-1006.
8. Bonse S., Richards J. M., Ross S. A. (2,2':6',2"-Terpyridine)platinum(II) complexes are irreversible inhibitors of *Trypanosoma cruzi* trypanothione reductase but not of human glutathione reductase // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2000. – V. 43. – P. 4812-4821.
9. Zhao L. X., Kim T. S., Ahn S. H. Synthesis, topoisomerase I inhibition and antitumor cytotoxicity of 2,2':6',2"-, 2,2':6',3"- and 2,2':6',4"-terpyridine derivatives // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2001. – V. 11. – P. 2659-2662.
10. Zhao L. X., Moon Y. S., Basnet A. Synthesis, topoisomerase I inhibition and structure-activity relationship study of 2,4,6-trisubstituted pyridine derivatives // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2004. – V. 14. – P. 1333-1337.
11. O'Kennedy R., Thornes R.D. *Coumarins: Biology, Applications and Mode of Actions* // John Wiley and Sons, Inc. – 1997.
12. Ahmed A., Al-Amiery, Redha I. H. Cytotoxicity, antioxidant, and antimicrobial activities of novel 2-quinolone derivatives derived from coumarin // *Research on Chemical Intermediates*. – 2012. – V. 38. – P. 559-569.
13. Zhan W. H., Hua J. L., Jin Y. H. The synthesis and characterization of novel coumarin-containing cyanine dyes via "Click" chemistry // *Research on Chemical Intermediates*. – 2008. – V. 34. – P. 229-239.
14. Kotali A., Lafazanis I. S., Harris P. A. A novel and facile synthesis of 7,8-diacylcoumarins // *Tetrahedron Letters*. – 2007. – V. 48. – P. 7181-7183.
15. Кондратова Н.А., Кажева О.Н., Александров Г.Г., Дьяченко О.А., Травень В.Ф. Реакции 2,3-дигидрофуоро[3,2-с]кумарин-3-она с ароматическими аминами // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2009. – 9. – С. 1848-1853.
16. Kondratova N.A., Traven V.F., Posina M.I., Solov'eva N.P., Savelyev O.U. Opening of furanone ring of 2,3-dihydrofuro[3,2-c]coumarin-3-one derivatives by arylhydrazines // *Heterocyclic Communications*. – 2012. – Vol. 18. – Issue 1. – P. 1-5.
17. Patel A. K., Patel N. H., Patel M. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of some 4-aryl-2,6-di(coumarin-3-yl)pyridines // *ARKIVOC*. – 2010. – V. 11. – P. 28-38.
18. Verma A. K., Koul S., Kapoor K. K. Bi(NO₃)₃-Al₂O₃-Mediated Efficient Synthesis of 4-Aryl-2,6-dicoumarinylpyridines Under Solventless Conditions // *Australian Journal of Chemistry*. – 2007. – V. 60. – P. 883-888.
19. Zhou J. F., Sun X. J., Lou F. W. A facile one-pot, three-component synthesis of 3,3'-(4-arylpyridine-2,6-diyl)bis(2H-chromen-2-one) derivatives under microwave irradiation // *Research on Chemical Intermediates*. – 2013. – V. 39. – P. 1401-1408.
20. Li J. J., Corey E. J. *Name Reactions in Heterocyclic Chemistry II* // John Wiley and Sons, Inc. – 2011.
21. Katritzky A.R., Rachwal S. *Synthesis of Heterocycles Mediated by Benzotriazole. 1. Monocyclic Systems* // *Chem. Review* – 2010. – V. 110. – P. 1564-1610.

*Ivanov Sergey Urievich, Pozharskaya Natalya Anatolyevna**

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: cumarin@mail.ru

A NEW APPROACH TO THE SYNTHESIS OF COUMARINSUBSTITUTED PYRIDINES

Abstract

For the first time applied the method of Katritzky for the synthesis of symmetrical 4-aryl-2,6-dicoumarinylpyridines. Shown the prospects of using this method to obtain the unsymmetrical 2-coumarinyl-4,6-disubstitutionpyridines. Obtained previously undescribed 3-(2-(1H-benzo[d][1,2,3]triazole-1-yl)acetyl)coumarin, which is a successful example of environmentally friendly iodine-induced regioselective direct alkylation of azoles via the formation of alkyl iodides in situ.

Key words: coumarin, pyridine, benzotriazole, Katritzky synthesis.

УДК 547.836.3+547.78+541.138

Е. В. Пахова*, Е. В. Луковская, А. А. Бобылева, А. А. Моисеева

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, МГУ, д.1, стр.3

*e-mail: elena_pakhova@rambler.ru

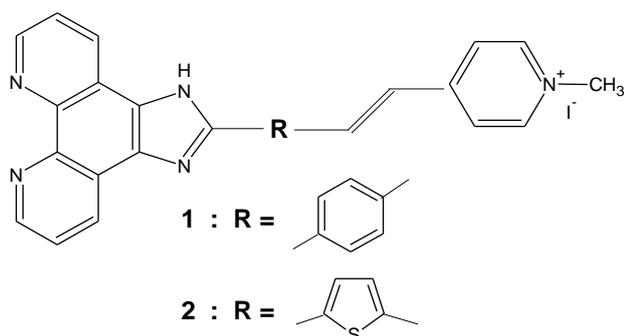
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНОГО ИМИДАЗОФЕНАНТРОЛИНА С ФРАГМЕНТАМИ МЕТИЛПИРИДИНИЯ И ТИОФЕНА.

Разработан метод синтеза лиганда, содержащего фрагменты имидазофенантролина, метилпиридиниевой соли и тиофена. Исследованы электрохимические свойства лиганда методом циклической вольтамперометрии, рассчитаны значения энергий ВЗМО и НСМО.

Ключевые слова: 1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролин, тиофен, электрохимические свойства.

Важной фундаментальной задачей при создании молекулярных устройств сенсорного типа является поиск новых рецепторных молекул, в которых сочетание фотоактивного или электрохимического фрагмента и рецептора обеспечивает значительный спектральный или электрохимический отклик, а также высокую селективность комплексообразования. Благодаря своим оптическим и электрохимическим свойствам, арилимидазофенантролины играют важную роль в прикладной и медицинской химии. Подобные соединения находят применение в качестве лигандов для синтеза металлоорганических комплексов с такими металлами, как Ru(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II) и некоторыми лантаноидами. Важной задачей, решение которой необходимо для получения подобных систем, является синтез и исследование лигандов, содержащих координационные центры с различной селективностью по отношению к катионам металлов, проявляющих свойства мультипараметрических сенсоров.

В работе разработан усовершенствованный метод получения производного имидазофенантролина с фрагментами тиофена и винилметилпиридиния с использованием данных по синтезу соответствующего производного с фенильным фрагментом [1]. Подобное изменение структуры лиганда должно обеспечить более выраженный электрохимический отклик на комплексообразование.



Синтез целевого продукта **2** - 4-((*E*)-2-[5-(1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролин-2-ил)тиофен-2-ил)этинил)-1-метилпиридиний йодида - был осуществлен следующим образом. 1,10-фенантролин-5,6-дион **3** был синтезирован по методике, включающей в себя нагревание до 150°C 1,10-фенантролина в смеси концентрированных азотной и серной кислот в присутствии бромида калия в течение 7 часов. Йодид 1,4-диметилпиридиния **4** был получен алкилированием 4-метилпиридина метилиодидом при 50°C в течение 3 час. 5-(1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролин-2-ил)тиофен-2-карбальдегид **6** был синтезирован конденсацией 1,10-фенантролин-5,6-диона **3** с тиофен-2,5-дикарбальдегидом **5** в присутствии ацетата аммония. Данная реакция сопровождается образованием побочного продукта - [2,2'-(2,2'-битиен-5,5'-диил)бис-1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина **7** в соотношении 6 : 1 (схема 1).

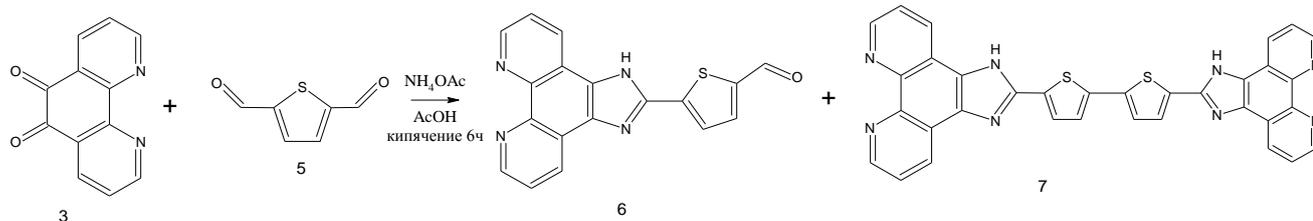
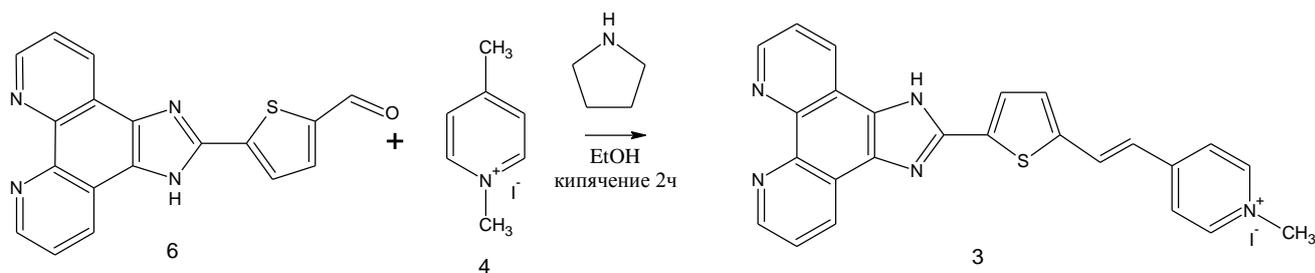
Схема реакции 1.

Схема реакции 2.



Поскольку разделение этих продуктов оказалось сложным, в следующую стадию была введена их смесь.

Для получения целевого продукта **2** была модифицирована методика синтеза аналогичного соединения **1**. Реакция проводилась в запаянной ампуле в этаноле, в качестве основания был использован пирролидин (схема 2).

Была разработана также методика выделения и очистки соединения **2**. После отгонки этанола из реакционной смеси, полученную вязкую массу кипятили в ацетнитриле для удаления непрореагировавшей метилпиридиниевой соли **4** и остатков пирролидина. После отделения жидкой части на фильтре осталась смесь целевого продукта **2** и сдвоенного побочного продукта **7**. Соединение **2** смыли с фильтра метанолом и после упаривания растворителя получили чистый продукт в виде темно-фиолетовых кристаллов с выходом 55%. Структура всех соединений была подтверждена методами ЯМР спектроскопии, а также MALDI-TOF MS.

Для лиганда **2** были получены спектры поглощения и флуоресценции при различных концентрациях, однако, они достаточно сложны для интерпретации, что, возможно, свидетельствует об образовании ассоциатов.

Соединение **2** было исследовано на стеклоуглеродном (СУ-электроде) методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в безводном CH_3CN в присутствии 0.1 М Bu_4NClO_4 в качестве индифферентного электролита. Результаты измерения потенциалов представлены в табл. 1, вольтамперная кривая приведена на рис. № 1. Исследование осложнялось низкой растворимостью в CH_3CN .

Окисление субстрата происходит в три, а восстановление в четыре необратимых стадии. Первые катодный и анодный процессы протекают при низких значениях потенциалов, что свидетельствует о близких значениях энергий ВЗМО и НСМО.

$$E_{\text{НОМО}} = -4.73 - E_{\text{onset (Ox)}} = -4.73 - 0.67 = -5.40$$

$$E_{\text{ЛУМО}} = -4.73 - E_{\text{onset (Red)}}, = -4.73 - (-0.72) = -4.01$$

Таблица 1. Потенциалы окисления ($E_{\text{ок}}$) и восстановления ($E_{\text{восст}}$) соединения **2** измеренные методом ЦВА (отн. Ag|AgCl|KCl нас.) на СУ, электроде в CH_3CN в присутствии 0.1 М Bu_4NClO_4

$E_{\text{восст}}, \text{В}$	$E_{\text{ок}}, \text{В}$
-0.72	
-1.02	0.67
-2.09	1.09
-2.42	1.66

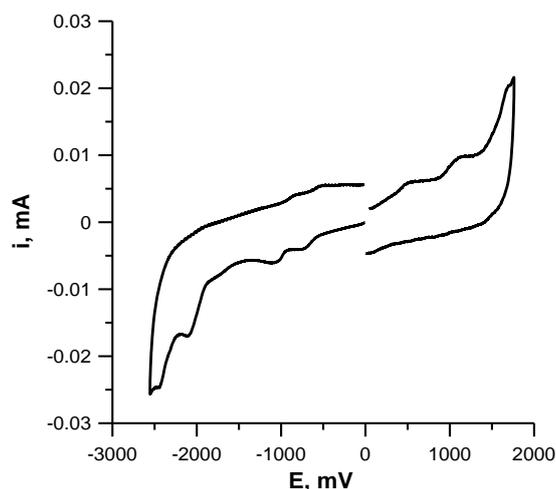


Рис. 1. Вольтамперограмма соединения **2**.

Восстановление соединения первоначально, по-видимому, происходит по четвертичному атому азота с образованием радикала (НСМО в большей степени локализовано на кватернизованом атоме азота, с участием сопряженной π - системы молекулы). Окисление в большей степени обусловлено наличием пятичленного азотсодержащего цикла. Необратимость редокс – процессов не позволяет предположить наличие устойчивых интермедиатов (катион- и анион-радикалов).

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 16-33-00785 и № 14-03-93105.

Пахова Елена Валерьевна, студентка 5 курса кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, Москва.

Луковская Елена Владимировна, к.х.н., с.н.с. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, Москва.

Бобылева Алла Александровна, к.х.н., в.н.с. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, Москва.

Моисеева Анна Анисимовна, к.х.н., н.с., кафедры органической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, Москва.

Литература

1. Zhang X., Li L., Liu Y. Fluorescent detection and imagining of Hg^{2+} using a novel phenanthroline derivative based single- and two-photon excitation // Mater. Sci. Eng., C. – 2016. – V.59. – P.916-923.

*Pakhova Elena Valerievna**, *Lukovskaya Elena Vladimirovna*, *Bobylyova Alla Aleksandrovna*, *Moiseeva Anna Anisimovna*

Lomonosov Moscow State University of Russia, Moscow, Russia

*e-mail: elena_pakhova@rambler.ru

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF IMIDAZOPHENANTHROLIN DERIVATIVE WITH FRAGMENTS OF METHYLPYRIDINE AND THIOPHEN.

Abstract

The method of synthesis of the ligand containing imidazophenanthroline, methylpyridinium salt and thiophene fragments has been developed. The electrochemical properties of the ligand has been studied by a cyclic voltamperometry method, the values of energies of HOMO and LUMO has been calculated.

Key words: 1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthrolin, thiophen, electrochemical properties

УДК 547.756

У.М. Гасымов, С.А Маклаков*

Новомосковский институт (филиал) Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева, Новомосковск, Россия.

Тульская обл., г. Узловая, квартал 50-летия Октября, д.4, кв. 74

*e-mail smakl@mail.ru**ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ 2-ОКСИНДОЛА И ИЗАТИНА**

С целью изучения возможности получения производных 2-оксиндола и изатина проведены синтезы оксиндола из изатина путем каталитического гидрирования и через изатин-3-гидразон. Получены 5-нитропроизводные 2-оксиндола и изатина. Проведено восстановление нитросоединений различными восстановителями с получением 5-амино-2-оксиндола и 5-аминоизатина, представляющих интерес для синтеза новых потенциальных биологически активных соединений индольного ряда.

Ключевые слова: 2-оксиндол, изатин, изатин-3 гидразон, восстановление, нитрование

Производным индола принадлежит важная роль в жизнедеятельности живых организмов. Индольный цикл является фрагментом многих биологически активных соединений. В качестве исходных соединений для синтеза новых соединений индольного ряда интерес могут представлять производные 2-оксиндола и изатина.

Изатин может быть использован для получения 2-оксиндола путем восстановления, а также через изатин-3-гидразон. В качестве восстановителей можно использовать цинк в уксусной кислоте, также каталитическое гидрирование [1].

Изатин-3-гидразон

В двугорлую колбу, снабженную обратным холодильником, вносят 7,35 г (0,05 моль) изатина, 50 мл дистиллированной воды, нагревают до кипения и постепенно прибавляют 5,4 г (0,051 моль) солянокислого гидразина, нейтрализованного щелочью. Окраска изменяется до коричневой. Реакционную массу выдерживают 2 часа на горячей водяной бане. Выпадает коричневый осадок. Реакционную массу охлаждают и фильтруют.

Выход продукта составил – 7,61г (95%)

2-Оксиндол

В двугорлую колбу загружают 70 мл этанола, 2,8 г (0,122 моль) натрия, нагревают до 60-70 °С и в течение 20 минут малыми порциями прибавляют 7 г (0,043 моль) тонкоизмельченного изатин-3-гидразона. После прибавления всего количества темно-красную реакционную смесь нагревают на кипящей водяной бане до полного прекращения выделения азота.

Затем раствор выливают на лед, подкисляют разбавленной соляной кислотой и экстрагируют этилацетатом. Экстракт высушивают над $MgSO_4$, растворитель отгоняют на роторном испарителе, а остаток перекристаллизовывают из воды с углем.

Гидрирование изатина.[1]

Суспензию 29,4 г мелко измельченного изатина в 500 мл этилового спирта гидрируют при 20 °С и атмосферном давлении в присутствии 2 г $Pd/CaCO_3$ и 15 мл концентрированной соляной кислоты до

поглощения рассчитанного объема водорода. Затем реакционную смесь доводят до pH 7 прибавлением ацетата натрия, катализатор и неорганические соли отфильтровывают и фильтрат упаривают полностью при пониженном давлении. Остаток перегоняют в вакууме и выделяют 21,8 г (82%) оксиндола с т.кип. 178- 179°/0,3 мм. Т.пл.125 -126°.

5-Нитро-2-оксиндол

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой, загружают смесь 5 г (0,0376 моль) оксиндола в 11 мл H_2SO_4 . При температуре 0-2 °С прикапывают нитрующую смесь из 3 мл (0,0669 моль) 68% HNO_3 и 2 мл H_2SO_4 . По окончании прикапывания перемешивание продолжают в течение 30 минут. Смесь оставляют на холоде на ночь. Затем ее выливают в воду со льдом. Выпавший осадок темно-коричневого цвета отфильтровывают под вакуумом, хорошо промывают водой и высушивают на воздухе. Получают 4,27 г (85%) продукта. Очищают перекристаллизацией из 50% уксусной кислоты с активированным углем. Т.пл. 205-207 °С.

5-Нитроизатин [2]

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и термометром, загружают 50 мл H_2SO_4 , 5 г (0,034 моль) изатина и при перемешивании и охлаждении на ледяной бане в течение 40 минут прибавляют порциями 2,8 г (0,033 моль) $NaNO_3$. Смесь оставляют на ночь, выпавшие кристаллы отфильтровывают под вакуумом. Фильтрат выливают в воду со льдом. Выпавший осадок отфильтровывают под вакуумом и высушивают на воздухе. Получают 2,32 г (46%) продукта. Очищают перекристаллизацией из спирта. Т.пл. 253 °С..

5-Амино-2-оксиндол

Вариант 1 [3]. В круглодонной двугорлой колбе, снабженной мешалкой, растворяют 1 г (0,0056 моль) 5-нитро-2-оксиндола в 50 мл горячего этанола, добавляют 10 мл воды и при перемешивании порциями вносят 6 г (0,092 моль) цинковой пыли, перемешивают при комнатной температуре в течение 30 минут, отфильтровывают цинковый

шлам, фильтрат выливают в воду, экстрагируют этилацетатом. Экстракт промывают раствором Na_2CO_3 , водой, высушивают над Na_2SO_4 . Этилацетат отгоняют на роторном испарителе, получают 0,35 г (42%) продукта. Т.пл. 190-195 °С.

Вариант 2.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружают 3,6 г (0,02 моль) 5-нитрооксиндола, 18 мл HCl и 8 г (0,07 моль) оловянных стружек и нагревают 3 ч на кипящей водяной бане при перемешивании в токе аргона. Добавляют 5 мл этанола и нагревают еще 2,5 часа на кипящей водяной бане. Непрореагировавшее олово отфильтровывают и промывают горячей

водой. Промывную воду присоединяют к основному раствору, который упаривают на водяной бане до начала кристаллизации. После охлаждения осадок соли амина отфильтровывают, растворяют в воде и обрабатывают раствором аммиака. Неорганический осадок отфильтровывают, а продукт восстановления экстрагируют из фильтрата этилацетатом (6x75 мл). Этилацетат отгоняют на роторном испарителе досуха. Выход 1,2 г (41,4 %). Очищают перекристаллизацией из бензола. Т.пл. 185 °С.

Предварительный анализ полученных продуктов проводили методом тонкослойной хроматографии на бумаге «Silufol» с последующей проявкой УФ-светом.

Гасымов Улву Магамед оглы, студент 1 курса магистратуры факультета «Нефтегазохимия и полимерные материалы» РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Маклаков Сергей Анатольевич, к. х. н., доцент кафедры «Химическая технология органических веществ и полимерных материалов», НИ (ф) РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Тульская область, Новомосковск.

Литература

1. Жунгиету Г.И. Оксиндол и его производные. – Кишинев: Штиинца, 1973 – 196 с.
2. Жунгиету Г.И., Рехтер М.А. Изатин и его производные. – Кишинев: Штиинца, 1977. – 229 с.
3. Andre A. Asselin, Leslie G. Humber, Danilo Crosilla. Indole-phenol-bioisosterism. Synthesis and antihypertensive activity of a pyrrolo analog of labetalol. //J. Med. Chem. – 1986. – Vol. 29. – P. 1009–1015

Gasymov Ulvu Magamed oglu, Maklakov Sergey Anatolyevich

Novomoskovsk Institute (D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia branch), located in Novomoskovsk, Tula Region, Russia

*e-mail: smakl@mail.ru

RESEARCH IN THE FIELD OF SYNTHESIS OF DERIVATIVES OF 2-OXINDOLE AND ISATIN

Abstract

To study the possibility of obtaining derivatives of 2-oxindole and isatin conducted syntheses of oxindole from isatine by catalytic hydrogenation and using isatin-3-hydrazon. Obtained 5-nitro 2-oxindole and isatin. Carried out the reduction of nitro compounds by various reducing agents with obtaining 5-amino-2-oxindole and 5-aminization of interest for the synthesis of new potential biologically active compounds a number of indole.

Key words: 2-oxindol, isatin, isatin-3 hydrazon, reduction, nitration

УДК 661.728.855

С.А. Бобровская, А.В. Ворошилова, М.В. Клевцова, А.В. Протопопов*

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия

656038, Барнаул, пр. Ленина, 46

* e-mail: a_protopopov@mail.ru**ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПЛОДОВОЙ ОБОЛОЧКИ ОВСА АРОМАТИЧЕСКИМИ ОКСИКИСЛОТАМИ**

В работе представлено исследование получения сложных эфиров целлюлозы с орто- и метаоксибензойными кислотами в среде тионилхлорида. Изучена кинетика ацилирования предгидролизованной оболочки овса и рассчитаны термодинамические параметры переходного комплекса.

Ключевые слова: сложные эфиры целлюлозы, кинетика ацилирования, отходы зернопереработки.

Целлюлоза и целлюлозосодержащие материалы являются наиболее богатым источником биоразлагаемых полимеров. Низкая стоимость и широкая распространенность, универсальная функциональность позволяют получать различные виды химических соединений для применения в широком спектре отраслей промышленности, народного хозяйства и в повседневной жизни. В связи с нарастающими темпами развития техники и концепцией сохранения и восстановления окружающей среды необходим поиск всё новых источников энергии с минимальным воздействием на окружающую среду. В последнее десятилетие многие ученые мира посвящают свои исследования модификации отходов растительного происхождения при минимальных энергозатратах и загрязнении окружающей среды [1, 2].

Одним из крупнотоннажных отходов зерноперерабатывающей промышленности является, в частности, оболочка овса. Синтез модифицированных продуктов из отходов переработки зерновых культур позволяет решить не только проблему получения новых композиционных материалов, но и проблему утилизации крупнотоннажных отходов зерноперерабатывающих предприятий. Основным преимуществом использования шелухи овса в качестве сырья для синтеза модифицированных продуктов целлюлозы – возможность использования фракций без дополнительной механической подготовки.

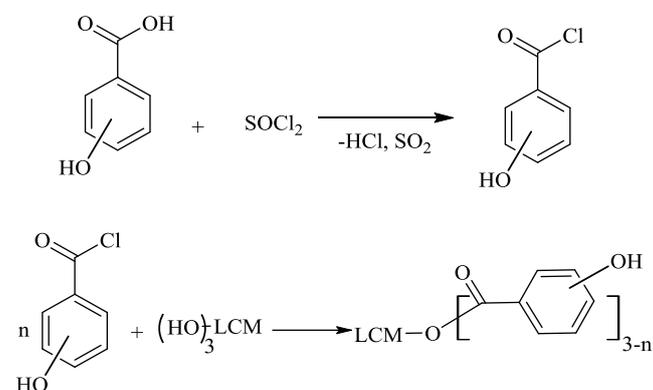
В качестве сырья для проведения данной НИР использовалась оболочка овса. Ежегодно в Алтайском крае выращивается и перерабатывается более 500 000 тонн овса. Накапливаемый на зерноперерабатывающих предприятиях отход оболочки овса в данное время не имеет существенного применения. У зерноперерабатывающих предприятий имеется большой интерес по утилизации и комплексной переработке получаемых отходов.

В данной работе исследуется химическая модификация предгидролизованной оболочки овса

(лигно-целлюлозный материал) мета- и орто-оксибензойной кислотами с целью получения продуктов, пригодных для дальнейшей переработки в различных сферах строительной, энергетической промышленности, в производстве изделий из пластмасс и эластомеров, а также в медицине и экологии. Актуальность данного исследования заключается в том, что получение сложных эфиров целлюлозы позволит вовлечь получаемые отходы переработки овса в производственный цикл получения материалов различного назначения.

Ацилирование проводили, варьируя время синтеза в пределах 1-5 часов в диапазоне температур 25-55⁰С. Продукт выделяли из реакционной смеси добавлением осадителя.

Схема реакции представлена ниже:



Полученные продукты осаждали в толуол и промывали этиловым спиртом, затем высушивали до постоянной массы.

Для расчета количества прореагировавших гидроксильных групп в целлюлозе определялось содержание связанных кислот методом потенциометрического титрования. На основании содержания связанной кислоты в исследуемых продуктах была вычислена степень замещения в сложных эфирах целлюлозы.

Таблица 1. Степень замещения в продуктах взаимодействия предгидролизованной оболочки овса

Время, ч	Температура синтеза, °С							
	25	35	45	55	25	35	45	55
	Степень замещения по о-оксибензойной кислоте				Степень замещения по м-оксибензойной кислоте			
1	0,63	0,80	0,85	0,91	1,09	1,30	1,43	1,64
2	0,64	0,83	0,95	1,03	1,19	1,58	1,63	1,72
3	0,67	0,88	1,06	1,21	1,44	1,61	1,75	2,12
5	0,71	1,02	1,16	1,56	2,13	2,35	2,48	2,62

С увеличением продолжительности и с повышением температуры синтеза степень превращения в полученных продуктах увеличивается. Уже при продолжительности синтеза 1 час получается однозамещенный сложный эфир целлюлозы. Увеличение продолжительности до 5 часов позволяет получить полуторазамещенный сложный эфир целлюлозы по о-оксибензойной кислоте и более чем двухзамещенный сложный эфир по м-оксибензойной кислоте.

Исследования методом инфракрасной спектроскопии подтверждают образование сложноэфирной связи (полоса поглощения в области 1730-1750 см^{-1}) в полученных продуктах. Анализ ацилированных продуктов методом ИК – спектроскопии показал наличие полос поглощения в области 3600-3400 см^{-1} характерных для полос поглощения валентных колебаний ОН-групп. При увеличении температуры синтеза происходит смещение полосы поглощения в область 3400 см^{-1} и увеличение интенсивности полос поглощения в

области 2900 см^{-1} , характерных для колебаний С–Н связи в ароматическом кольце. Полоса поглощения в области 1730 - 1750 см^{-1} , характерная для валентных колебаний СО – групп в сложных эфирах, увеличивает свою интенсивность с увеличением времени синтеза. Присутствие полос поглощения в областях 1610 – 1450 см^{-1} , ответственных за колебания ароматического кольца, обосновывается присутствием структурных единиц остаточного лигнина и введенной кислоты.

Обработку кинетических данных реакции ацилирования проводили по уравнению Ерофеева-Колмогорова [3, 4].

В предлагаемых условиях реакции наблюдались линейные зависимости между $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ и $\ln t$ (коэффициент корреляции составил 0,97-0,99) на основании которых в дальнейшем определялась константа скорости реакции (K) с использованием метода Саковича.

Таблица 2. Константы скорости реакции ацилирования лигноцеллюлозного материала

Ароматическая карбоновая кислота, входящая в состав ацилированного ЛЦМ	Константа скорости (K), с^{-1} , при температуре, °С			
	25	35	45	55
о-оксибензойная	$3,63 \cdot 10^{-7}$	$1,95 \cdot 10^{-5}$	$6,17 \cdot 10^{-5}$	$1,91 \cdot 10^{-4}$
м-оксибензойная	$9,47 \cdot 10^{-6}$	$1,30 \cdot 10^{-5}$	$2,99 \cdot 10^{-5}$	$1,71 \cdot 10^{-5}$

Термодинамические параметры реакции ацилирования предгидролизованной оболочки овса определяли на основании уравнения Эйринга. Для этого строили график в координатах $\ln(K_h/T_k)$ от $1/T$ и впоследствии рассчитывали энтальпию и энтропию активации.

Результаты, представленные ниже в таблице 3, свидетельствуют, что на свободную энергию

активации процесса ацилирования не оказывает влияние заместитель в бензойном кольце ароматической карбоновой кислоты, и ее значение в среднем составляет ΔG^\ddagger 110 кДж/моль. Однако существенное влияние заместитель бензойного кольца кислоты оказывает на энтропию и энтальпию активации.

Таблица 3. Термодинамические параметры реакции ацилирования лигноцеллюлозного материала замещенными ароматическими карбоновыми кислотами

Ароматическая карбоновая кислота	Энтальпия активации (ΔH^\ddagger), кДж/моль	Энтропия активации (ΔS^\ddagger), Дж/моль·К	Свободная энергия активации (ΔG^\ddagger), кДж/моль
<i>o</i> -оксибензойная	113,1	$3,46 \cdot 10^{-3}$	113,1
<i>m</i> -оксибензойная	81,6	-79,2	106,4

Расположение оксигруппы в орто-положении затрудняет образование активированного комплекса, а отрицательное значение энтальпии активации свидетельствует о затратах энергии на диффузию ацильного агента к полимеру, для *m*-оксибензойной кислоты это выражено в меньшей степени. Полагаясь на полученные результаты энтропии

активации, можно сделать предположение об энергетической устойчивости активированного комплекса. Образование внутримолекулярных водородных связей в реакции с *o*-оксибензойной кислотой, по-видимому, способствует разрыхленности активированного комплекса.

Бобровская Светлана Александровна, студент 3-го курса направления Химическая технология ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова», Россия, Барнаул

Ворошилова Алена Вадимовна, студент 3-го курса направления Химическая технология ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова», Россия, Барнаул

Клевцова Марина Владимировна, аспирант кафедры Химическая технология ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова», Россия, Барнаул

Протопопов Андрей Валентинович, к.х.н., доцент кафедры Химическая технология ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова», Россия, Барнаул

Литература

1. Pat US 7354988. Benzylated lignocellulosic substance and a producing method thereof / Koshijima Tetsuo, Shiraishi Nobuo, Takahashi Tadashi, Hiraoka Toshiharu, Ueda Masami.
2. Pat EP 1215216 B1. Cellulose ester of aromatic carboxylic acid / Kawamoto H., Okazaki M., Sata H., Kawanishi H.
3. А.В. Протопопов. Изучение кинетических закономерностей реакции ацилирования древесины / А.В. Протопопов, В.В. Коньшин, М.М. Чемерис. // Ползуновский вестник. – Барнаул: Изд-во Алт ГТУ, - 2006, - № 2 - Т.1.- С. 129-131.
4. А.В. Протопопов. Модифицирование древесины осины с целью получения *m*-аминобензоатов целлюлозы / А.В. Протопопов, В.В. Коньшин. // Ползуновский вестник. – Барнаул: Изд-во Алт ГТУ, - 2010, - № 3. - С. 225-228.

Bobrovskaya Svetlana Alexandrovna, Voroshilova Alena Vadimovna, Klevtsova Marina Vladimirovna, Protopopov Andrey Valentinovich *

Polzunov Altai State Technical University., Barnaul, Russia
656038, Barnaul, Lenina ave., 46

* E-mail: a_protopopov@mail.ru

CHEMICAL MODIFICATION OF THE FRUIT COAT OATS AROMATIC HYDROXY ACIDS

Abstract

This paper examines obtain cellulose esters of ortho- and thionyl metaoksibenzoynymi acids in the medium. The kinetics of acylation predgidrolizovannoy shell oats and calculated thermodynamic parameters of transition complex.

Key words: cellulose esters, acylation, grain processing waste.

УДК 546.562; 546.722; 546.742; 546.732; 546.47; 546.26; 544.723.212

А. Д. Милютина*, В. А. Колесников, А. В. Колесников

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

* e-mail: alenchik-1991@mail.ru**СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+}**

Статья посвящена адсорбционному процессу извлечения ионов меди (II), цинка (II), никеля (II), кобальта (II) и железа (II) на углеродных наноматериалах (УНМ). Выявлено, что результат адсорбции зависит от сорбента и его поверхностных свойств. При сравнении величин сорбции ионов тяжелых металлов, получены ряды адсорбционной активности (по возрастанию) для каждого углеродного наноматериала.

Ключевые слова: адсорбция, цветные металлы, углеродные наноматериалы, углеродные нанотрубки.

Углеродные наноматериалы обладают большим потенциалом для адсорбционного удаления цветных и редкоземельных металлов из технологических растворов, органических красителей и ПАВ. Большое количество исследований проводят по межфазным свойствам УНМ, физическим и химическим механизмам, влияющим на подвижность, токсичность и сорбционные свойства материалов [1, 2].

Учитывая уникальные свойства УНМ и их перспективы применения в данной работе проводится экспериментальный материал по исследованию адсорбции ионов цветных металлов из их водных растворов. Характеристики образцов представлены в таблице 1.

Сорбционные опыты проводили путем добавления углеродных наноматериалов в раствор электролита, содержащего ионы тяжелых металлов с концентрацией 1 - 250 мг/л. Процесс проводится при постоянном перемешивании и фиксированном значении pH.

По истечению времени эксперимента суспензия электролита с УНМ тщательно фильтровалась. Из фильтра бралась проба для определения остаточной концентрации ионов тяжелых металлов.

Величина сорбции углеродных наноматериалов Γ , (мг/г):

$$\Gamma = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}) \cdot V_{\text{эл}}}{m}$$

где $C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{кон}}$ – начальная и конечная концентрация ионов тяжелых металлов, мг/л; $V_{\text{эл}}$ –

объем электролита, л, и m – масса УНМ, г, измеряется атомно-абсорбционным спектрометром КВАНТ-АФА по ГОСТ 51309-99.

Исследования выполнялись с использованием аналитического оборудования центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И.Менделеева.

Экспериментальные данные по адсорбции ионов меди(II), никеля(II), цинка(II), кобальта (II) и железа (II) представлены в таблице 2. Эксперименты проводились в определенных условиях: pH=4,0±0,2 ед. pH, $\phi = 30$ мин, $t=20^\circ\text{C}$, концентрация УНМ 0,1 г/40 мл электролита.

Анализ показывает, что с увеличением концентрации электролита в диапазоне 1 – 200 мг/л наблюдается увеличение величины адсорбции. При концентрации выше 200 мг/л значения адсорбции в расчете на мг/г адсорбента достигают своего максимума и не изменяются.

Как видно из данных таблицы 2, природа адсорбента влияет на адсорбционную способность по-разному. Выбор адсорбента для ионов меди(II) и кобальта(II) практически не влияет на величину адсорбции, в отличие от ионов железа (II), никеля(II) и цинка (II). Величина адсорбции ионов железа и никеля достигает своего максимума на углеродных наночешуйках – 43 мг/г и 41 мг/г, соответственно. Для ионов цинка предельное значение адсорбции (71 мг/г) достигается при использовании адсорбента УНТ.

Таблица 1. Основные характеристики образцов

Характеристика	Образцы УНМ	
	УНТ	УНЧ
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	250 - 1500	>1800
Удельное сопротивление, $\text{Ом}\cdot\text{см}$	0,04-0,06	0,04-0,06
Насыпной вес, $\text{г}/\text{см}^3$	0,12-0,2	0,12-0,2
Химический состав	C > 90%, O 1-6%, Cl < 1%, Co < 5%, Mo < 1%	C > 95%, O 1-5%, Cl < 0,5%
Зольность	менее 0,5%	менее 0,5%

Таблица 2. Зависимость адсорбции ионов металлов (II) на углеродных нанотрубках (УНТ)

C _{исх.} , мг/л	Г, мг/г									
	Cu ²⁺		Ni ²⁺		Zn ²⁺		Co ²⁺		Fe ²⁺	
	УНТ	УНЧ								
1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,3	0,3	0,05	0,1	0,2	0,7
10	0,8	1,1	4,1	4,3	3,3	3,3	0,9	1,0	2	8
100	3,4	8,0	13	22	7,0	4,6	5,5	3,6	5	14
150	7,4	9,8	17	35	23	7,0	26	14	13	27
200	15	10	27	40	69	11	39	20	14	33
250	18	11	29	41	71	23	43	43	15	43

При сравнении адсорбции пяти ионов Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Fe²⁺ ряд адсорбционной активности выглядит так (по возрастанию):

для УНЧ: Cu < Zn < Ni < Fe ≈ Co

для УНТ: Fe < Cu < Ni < Co < Zn

Проведены исследования по адсорбционному извлечению редкоземельных элементов La(III) и Nd(III) на углеродных наночешуйках. Установлено, что стационарные значения величин адсорбции достигаются за 30-60 минут в зависимости от концентрации адсорбата. Адсорбционная емкость возрастает с увеличением pH в интервале 2-10. В

области pH > 7,0 наблюдается образование дисперсной фазы La(OH)₃.

Более полно результаты представлены в работе [2].

Таким образом, выявленные закономерности и результаты дают представление о кинетических особенностях адсорбционного извлечения ионов тяжелых металлов на поверхности углеродных наноматериалов (УНТ и УНЧ).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00194) Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева.

Милюткина Алёна Дмитриевна, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Колесников Владимир Александрович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Колесников Артём Владимирович к.х.н., с.н.с технопарка «Экохимбизнес» РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. С.С. Гражулене, А.Н. Редькин, Г.Ф. Телегин, А.В. Баженов и др. Сорбционные свойства углеродных нанотрубок в зависимости от температуры и последующей обработки // Журнал аналитической химии. – 2010. – Т. 65. № 7. – С. 699-706.
2. Alaa M. Younis, Artem V. Kolesnikov. Efficient removal of La(III) and Nd(III) from aqueous solutions using carbon nanoparticles // American Journal of Analytical Chemistry. – 2014. – Vol. 5. № 17. – P. 1273 – 1284.

Milyutina Alyona Dmitrievna, Kolesnikov Vladimir Alexandrovich, Kolesnikov Artem Vladimirovich*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: alenchik-1991@mail.ru

SORPTION CHARACTERISTICS OF CARBON NANOMATERIALS IN RELATION TO IONS OF Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Fe²⁺

Abstract

The article is devoted to the adsorption process of extraction of ions of copper(II), zinc(II), nickel (II), cobalt (II) and iron(II) on carbon nanomaterials(CNM). It is revealed that the result of adsorption depends on the adsorbent and its surface properties. When the values of sorption of heavy metal ions was compared, the series of adsorption activity (in ascending order) for each carbon nanomaterial was received.

Key words: adsorption, non-ferrous metals, carbon nanomaterials, carbon nanotubes.

УДК 547.757

Н. В. Осипенко, С. А. Маклаков*

Новомосковский институт (филиал) Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева, Новомосковск, Россия.

301609, Тульская обл., г. Узловая, квартал 50-летия Октября, д.4, кв. 74

*e-mail: smakl@mail.ru

СИНТЕЗ 5-АЦЕТАМИНО-2-МЕТИЛИНДОЛИЛ-3-УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

С целью получения аналога противовоспалительного препарата индометацина отработана цепочка синтезов. Изучено получение п-нитроацетанилида нитрованием ацетанилида и ацетилизацией п-нитроанилина. Восстановлением п-нитроацетанилида получен п-аминоацетанилид. Его диазотированием и последующим восстановлением синтезирован гексахлорстаннат п-ацетаминофенилгидразиния. Его взаимодействием с этиллевулинатом получена 5-ацетамино-2-метилиндолил-3-уксусная кислота.

Ключевые слова: индометацин, п-нитроацетанилид, нитрование, ацелирование, восстановление, диазотирование, реакция Фишера

Производным индола принадлежит важная роль в жизнедеятельности живых организмов. Индольный цикл является фрагментом многих биологически активных соединений. например, стимулятора корнеобразования растений гетероауксина, противовоспалительного препарата индометацина. Целью настоящего исследования являлась отработка синтеза аналога индометацина, содержащего в бензольном кольце ацетаминогруппу. Одним из универсальных способов построения индольного цикла является реакция Фишера – циклизация фенилгидразонов карбонильных соединений.

n-Нитроацетанилид

1. Нитрование ацетанилида. Тонко измельченные сухой ацетанилид 13,5 г (0,097 моль) вносят в 30 мл (0,3 моль) концентрированной серной кислоты и перемешивают до образования прозрачного раствора, температура при этом не должна подниматься выше 25 °С во избежание омыления ацетанилида. Раствор охлаждают до 0 °С в смеси льда и соли, и постепенно приливают смесь 8 мл (0,175 моль) азотной кислоты и 5 мл концентрированной серной кислоты. Температура во время нитрования не должна превышать 2-3 °С во избежание образования о-нитросоединения. После того, как прибавлена вся кислота, продолжают перемешивание в течении получаса и смесь оставляют стоять на холоду в течение ночи. Далее вливают раствор в смесь 35 мл воды и 35 г толчёного льда для выпадения нитроацетанилида, его отфильтровывают, промывают водой, прибавляют карбонат натрия до щелочной реакции и нагревают до кипения. При этой обработке о-нитроацетанилид омыляется, а п-нитроацетанилид остаётся без изменения. Охлаждают раствор до 50 °С, отфильтровывают кристаллы п-нитроацетанилида, промывают водой и высушивают на воздухе.

Получают 11,12 г (62%) продукта.

2. Ацелирование п-нитроанилина

Ацелирование п-нитроанилина осуществляли в двух вариантах – уксусной кислотой и ацетилхлоридом.

Вариант 1. Ацелирование уксусной кислотой

В круглодонную колбу загружают 10 г (0,072 моль) п-нитроанилина, избыток уксусной кислоты и 4 мл концентрированной серной кислоты в качестве катализатора.

Реакционную массу кипятят на воздушной бане с обратным холодильником в течение 4-х часов с отбором проб для контроля протекания реакции. По окончании реакции реакционную массу охлаждают и фильтруют под вакуумом. Выпавшие кристаллы п-нитроацетанилида высушивают на воздухе. Получают 9,3 г (74,3%) продукта

Вариант 2. Ацелирование ацетилхлоридом

В круглодонную колбу вместимостью 250 мл загружают 10 г (0,0725 моль) п-нитроанилина, 12,5 мл (0,09 моль) триэтиламина в 75 мл бензола и при перемешивании прибавляют по каплям 6,4 мл (0,09 моль) ацетилхлорида в 25 мл бензола.

По окончании реакции смесь фильтруют под вакуумом, промывают на фильтре последовательно бензолом и водой. Осадок высушивают на воздухе и очищают перекристаллизацией из воды.

Получают 8,7 г (67%).

n-Аминоацетанилид

В фарфоровый стакан вместимостью 600 мл загружают 22 г (0,39 моль) железных опилок, 14 мл 40%-го раствора уксусной кислоты, 41 мл воды и при нагревании и перемешивании порциями прибавляют 15,4 г (0,086 моль) п-нитроацетанилида.

В ходе реакции добавляют испаряющуюся воду. После добавления всего количества п-нитроацетанилида реакционную массу выдерживают при перемешивании и нагревании 10 минут, переносят в стеклянную коническую колбу, нейтрализуют уксусную кислоту насыщенным раствором NaHCO_3 и осаждают железо сульфидом натрия. Затем реакционную массу нагревают до кипения и проводят горячее фильтрование для

отделения железного шлама. Полученный фильтрат охлаждают и выпавшие кристаллы отфильтровывают под вакуумом. Получают 8,9 г (69,5%) продукта.

Гексахлорстаннат 2-[4-(ацетиламино)фенил]гидразиния

При комнатной температуре в 17 мл соляной кислоты при перемешивании вносят 5 г (0,03 моль) п-амиоацетанилида, затем реакционную массу охлаждают до -2 °С и прибавляют к ней по каплям раствор 2,63 г (0,04 моль) нитрита натрия в 10 мл воды с поддержанием температуры в интервале от 0 до +3 °С. После окончания прибавления нитрита натрия реакционную смесь выдерживают 30 минут при температуре 0-3 °С, а затем фильтруют под вакуумом в охлаждённый приёмник. Полученный раствор прибавляют по каплям к раствору 22,5 г (0,1 моль) SnCl₂·2H₂O, охлаждённому до -15 °С. Во время прибавления раствора соли диазония температуру поддерживают в интервале от -10 до -9 °С. После окончания прибавления в реакционную смесь вносят 3,5 г NaCl и оставляют на ночь в холодильнике. Осадок отделяют фильтрованием под

вакуумом и высушивают в вакуум-эксикаторе над P₂O₅. Получают 15,05 г (68%)

5-ацетамин-2-метилиндолил-3-уксусная кислота

В токе аргона при кипении нагревают в течение 1,5 часов 100 мл ледяной уксусной кислоты, 14,5 г (0,07 моль) гексахлорстанната 2-[4-(ацетиламино)фенил]гидразиния и 10 г (0,07 моль) этиллевулината.

Реакционную массу выливают в воду, экстрагируют этилацетатом (3×100 мл), промывают раствором NaHCO₃, водой, сушат над Na₂SO₄. Растворитель отгоняют на роторном испарителе. Остаток высушивают в вакуум-эксикаторе. Получают 7,45 г (38%) продукта.

Предварительный анализ полученных продуктов проводили методом тонкослойной хроматографии на бумаге «Silufol» с последующей проявкой УФ-светом.

Структура синтезированных соединений подтверждена методом ИК-спектроскопии. Спектры сняты на ИК Фурье-спектрометре «ФСМ 1201».

Осипенко Николай Вячеславович, студент 1 курса магистратуры факультета «Нефтегазохимия и полимерные материалы» РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Маклаков Сергей Анатольевич, к. х. н., доцент кафедры «Химическая технология органических веществ и полимерных материалов», НИ (ф) РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Тульская область, Новомосковск.

Литература

1. Маклаков С. А. Синтез индометацина и его аналогов: дис.... канд. хим. наук.— М.: 2002. — 111 с.

Osipenko Nikolay Vyacheslavovich, Maklakov Sergey Anatolyevich

Novomoskovsk Institute (D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia branch), located in Novomoskovsk, Tula Region, Russia

*e-mail: smakl@mail.ru

SYNTHESIS OF 5-ACETAMINO-2-METHYLINDOLE-3-ACETIC ACID

Abstract

In order to obtain an analog of anti-inflammatory drug indomethacin perfected chain of syntheses. Examining the methods for 4-nitroacetanilide by nitration of acetanilide and acetylation of 4-nitroaniline. Reduction of 4-nitroacetanilide is received 4-aminoacetanilide. With diazotization and subsequent reduction it synthesized hexachlorostannate 4-acetaminophenylhydrazine. His interaction with the ethyl levulinic acid obtained 5-acetamino-5-methylindole-3-acetic acid.

Key words: indometacin, 4-nitroacetanilide, nitration, acetylation, reduction, diazotation, Fischer reaction

УДК 544.23.022

И.Е. Пчелинцев^{1,2*}, И.Н. Сенчихин², Е.С. Жаворонок³¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, РФ, 125047, Москва, Миусская пл., д.9² Институт Физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, РФ, 119071, Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4³ Московский технологический университет (кампус МИТХТ), РФ, 119571, Москва, пр. Вернадского, 86*e-mail: ip76cor@gmail.com

РЕЖИМ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИ-АМИННЫХ КОМПОЗИЦИЙ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТРАНСТВЕННО-СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Методом динамического механического анализа (ДМА) в широком диапазоне температур исследованы пространственно-сшитые полимеры на основе дианового эпоксидного олигомера (ЭО) и алифатического олигоаминного отвердителя. Режим отверждения и доотверждения этих полимеров предложено выбирать на основании температурно-временных диаграмм (ТТТ, time-temperature-transformation), в две стадии. Правильно выбранный двухстадийный режим позволяет получать полностью отвержденные материалы со стабильными воспроизводимыми свойствами.

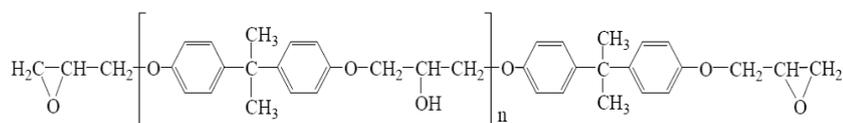
Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, отверждение, ТТТ-диаграммы, стеклование, пространственно-сшитые полимеры, механические свойства, динамический механический анализ.

Введение. Эпоксидные олигомеры (ЭО) на сегодняшний день являются одним из самых востребованных классов высокомолекулярных соединений и широко используются во многих областях современной промышленности и научно-исследовательской деятельности [1, 2]. Наиболее распространенными среди них являются диановые ЭО [2]. Известно, что в процессе отверждения эпоксидные системы на основе диановых ЭО способны переходить в стеклообразное состояние [3], в результате чего химические процессы резко тормозятся. Вследствие этого формируются недоотвержденные стеклообразные материалы, содержащие определенное количество непрореагировавших функциональных групп. Время перехода в стеклообразное состояние реагирующей системы можно оценить по так называемым ТТТ-диаграммам (time-temperature-transformation), представляющим собой корреляции между временем, соответствующим различным изменениям в системе (например, гелеобразованию или стеклованию), и постоянной температурой отверждения, при которой это время было получено [4, 5]. Однако, ТТТ-диаграммы могут дать информацию не только о времени стеклования, но и о температуре, выше которой следует нагреть систему для достижения близкой к 100% конверсии, а также времени, необходимого для этого. Другими

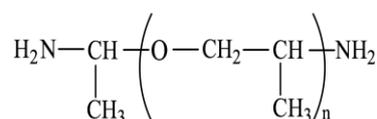
словами, по ТТТ-диаграммам можно обоснованно прогнозировать режим доотверждения эпоксидных композиций. При этом в качестве критерия окончания первой стадии (собственно отверждения), можно использовать время, соответствующее достижению как стеклования, так и гелеобразования и иных состояний системы. В связи с этим возникает вопрос: влияет ли выбор указанного критерия на степень отверждения и свойства полностью отвержденных систем, или нет. Таким образом, целью настоящей работы было исследование механических свойств полностью отвержденных по различным двухстадийным режимам эпокси-аминных систем, и установление факта влияния режима отверждения на эти свойства.

Объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования были выбраны: диановый ЭО марки Epikote 828 (**E828**, Hexion) с $M_n = 376$ и $f_{ЭП} = 1.99$ и олигооксипропилендиамин марки Jeffamine D-230 (**J230**, Huntsman) с $M_n = 230$ и $f_{NH} = 3.99$. Отвердитель был выбран из соображений его эффективного действия при комнатной температуре, низкой вязкости, летучести, а также стойкости к карбонизации (воздействию углекислого газа). Структурные формулы эпоксидного олигомера и отвердителя приведены ниже:

Epikote 828

 n – степень полимеризации

Jeffamine D-230



Предварительно диановый ЭО выдерживали в вакуумном термощкафу при 60°C в течение 3 часов (для удаления возможных кристаллитов). Образцы для отверждения готовили путем смешения ЭО со стехиометрическим количеством диамина при естественных условиях, затем эпокси-аминную смесь вакуумировали (для удаления пузырьков воздуха), после чего готовили пленки толщиной 1–2 мм методом полива. За время начала реакции принимали момент добавления отвердителя в индивидуальный эпоксидный олигомер. Отверждение проводили в две стадии. На первой (предотверждение) реакцию способные композиции выдерживали при постоянных температурах 8 ± 2 , 20 ± 1 и 60 ± 1 °C до времени t_1 , при котором завершается перестройка надмолекулярной структуры исходной эпокси-аминной системы [6, 7]; времени t_{gel} , соответствующего гелеобразованию, а также времени t_g , соответствующего переходу в стеклообразное состояние. Время и температуру второй стадии (доотверждения) для получения предельно сшитой системы определяли по ранее полученным ТТТ-диаграммам [5].

Исследования проводили с использованием динамического механического анализатора DMA Q-800 TA Instruments [8] в температурном диапазоне от 0 до +130 °C при скорости нагрева $w^+=3$ °C/мин в атмосфере сухого воздуха. Эксперименты проводили на одинарном кантилеверном зажиме в динамическом режиме с наложением изгибных деформаций с силой 0.1 Н, амплитудой 30 мкм и частотой 1 Гц. Обработку данных выполняли с помощью пакета программ TA Universal Analysis 2000 (V.4.4.).

Результаты. Были получены и проанализированы полностью отвержденные образцы на основе системы E828 – J230, отличающиеся выбором структурно обусловленного двухстадийного режима отверждения по ранее полученной ТТТ-диаграмме. Динамический механический анализ позволил получить ряд температурных зависимостей модулей упругости (рис. 1а) и потерь (рис. 1б), из которых были определены значения температуры стеклования. Термограммы имеют традиционный для аморфных полимеров, переходящих при повышении температуры из стеклообразного в эластическое состояние, вид [9]. Переход исследованных нами образцов из стеклообразного состояния в высокоэластическое наблюдается в температурном интервале 70–120 °C с отчетливо выраженной областью уменьшения динамического модуля упругости и экстремальным возрастанием модуля потерь.

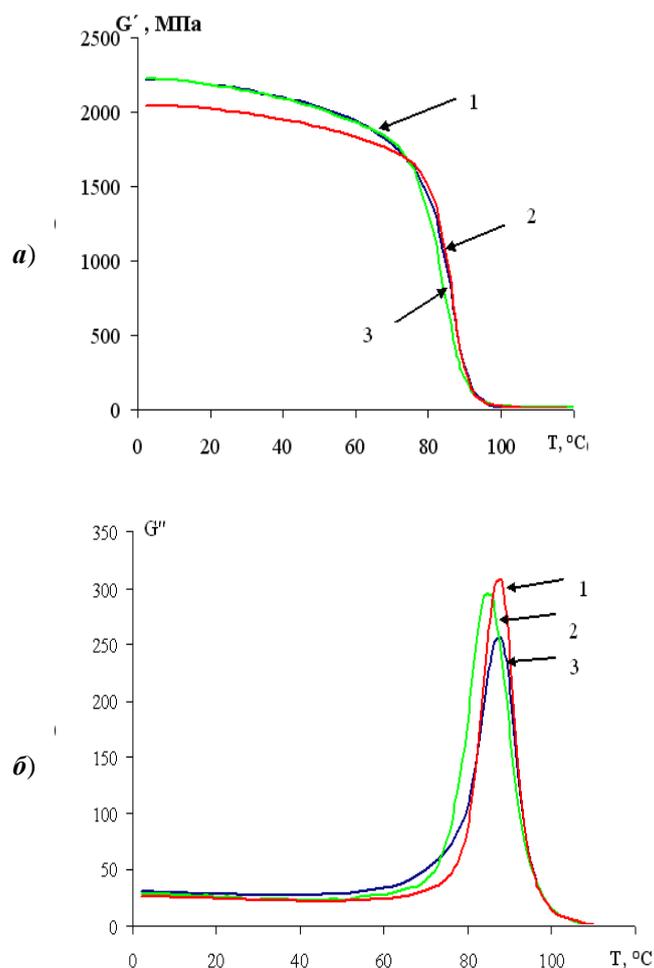


Рис 1. Типичные температурные зависимости модуля упругости (а) и модуля потерь (б) эпокси-аминных полимеров с температурой предотверждения 1 – 8, 2 – 22 и 3 – 60°C.

В работе показано, что для образцов, полученных по выбранным двухстадийным режимам отверждения, нет принципиального различия в значениях температуры стеклования и модулей упругости/ потерь. Таким образом, обоснованно выбранное двухстадийное отверждение позволяет получать полностью отвержденные материалы со стабильными воспроизводимыми свойствами и нет необходимости в построении более сложных программ ступенчатого отверждения. Определены стабильные механические свойства исследованной системы Epikote 828 – Jeffamine D-230, которые позволяют оценивать ее применимость для конкретных задач.

Пчелинцев Игорь Евгеньевич, студент факультета естественных наук РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Жаворонок Елена Сергеевна, к.х.н., в.н.с. Московский технологический университет» (кампус МИТХТ), пр. Вернадского, 86, Россия, Москва

Сенчихин Иван Николаевич, к.х.н., с.н.с. ИФХЭ им А.Н. Фрумкина РАН, Россия, Москва

Литература

1. М.Ф. Сорокин, З.А. Кочнова, Л.Г. Шодэ. Химия и технология пленкообразующих веществ. М.: Химия. – 1989. С. 264-315.
2. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты – М.: ООО «Пэйнт-Медиа». – 2006. – 200с.
3. Gillham J.K. Formation and properties of thermosetting and high Tg polymeric materials// Polymer Engineering and Science. – 1986. – V.26, №20. – P.1429-1433.
4. Enns J.B. , Gillham J.K. , Time-Temperature-Transformation (TTT) cure diagram : modeling the cure behavior of thermosets // J. Appl. Polym Sci. – 1983. – V.28. – P.2567-2591.
5. И.Н. Сенчихин, Е.С. Жаворонок, В.И. Ролдугин. ТТТ-диаграммы отверждающихся эпоксидных смесей на основе дианового и алифатического эпоксидных олигомеров// Вестник Московского городского педагогического университета, 2011 – Т.2, №8. – С.22-29.
6. И.Н. Сенчихин, Е.С. Жаворонок, В.В. Высоцкий, В.И. Ролдугин. Исследование отверждения эпоксид-аминных смесей методами динамического светорассеяния и дифференциальной сканирующей калориметрии. – Журнал Физической Химии. – 2013. – Т.87, №1. – С.117-120.
7. И.Н. Сенчихин, Е.С. Жаворонок, В.В. Высоцкий, О.Я. Урюпина, В.И. Ролдугин. Агрегация макромолекул в смесях дианового и алифатического эпоксидных олигомеров// Известия ВолГТУ. – 2015. – №7(164). – С. 50-53. ISSN 1990-5297.
8. Q800 DMA clamps. URL <http://www.tainstruments.com/q800/#ffs-tabbed-11> (дата обращения 14.03.2016).
9. О.В. Старцев, А.А. Махоньков. Закономерности альфа-перехода эпоксидных связующих композиционных материалов по данным ДМА/Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия «Машиностроение», 2011.– № 2 , С. 104-113.

Pchelintsev Igor , Senchichin Ivan , Zhavoronok Elena*

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

A.N. Frumkin Institute of physical chemistry and electrochemistry of Russian Academy of Sciences , Moscow , Russia.

*e-mail: ip76cor@gmail.com

EPOXY-AMINE MIXTURES CURING MODE AND THERMO-MECHANICAL PROPERTIES OF THEIR CROSS-LINKED POLYMERS

Abstract.

Cross-linked polymers based on DGEBA and oligomeric aliphatic hardener were investigated by dynamic mechanical analysis in a wide temperature range. We propose to choose the polymers curing and post-curing stages by employing time-temperature-transformation diagrams. Correctly selected, the two-stage mode allows obtaining fully cured materials with stable reproducible properties.

Key words: epoxy oligomers, curing conditions, TTT- diagrams, glass transition, cross-linked polymers, mechanical properties, dynamic mechanical analysis.

УДК 661.728.855

М.В. Клевцова, С.А. Бобровская, А.В. Ворошилова, А.В. Протопопов*

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия

656038, Барнаул, пр. Ленина, 46

* e-mail: a_protopopov@mail.ru

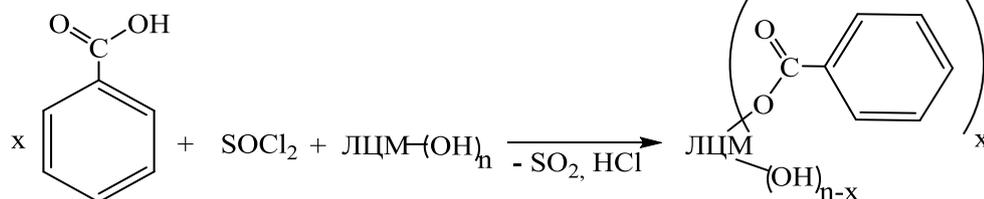
ВЫБОР АЦИЛИРУЮЩЕЙ СМЕСИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ И БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТАМИ ИЗ ОБОЛОЧКИ ОВСА

В данной работе исследуется химическая модификация оболочки овса бензойной и сульфосалициловой кислотами путем ацилирования с целью получения сложных эфиров целлюлозы. Проведен сравнительный анализ ацилирующих систем и выбрана оптимальная для синтеза сложных эфиров целлюлозы. Приведена характеристика полученных сложных эфиров целлюлозы с бензойной и сульфосалициловой кислотами на основе данных световой микроскопии.

Ключевые слова: сложные эфиры целлюлозы, ацилирование, отходы зернопереработки.

Основное сырье для получения сложных эфиров целлюлозы – древесина, переработка которой является одновременно капиталоемкой, энергоемкой и экологически небезопасной отраслью с большим количеством отходов. Компенсировать недостаток древесины возможно путем ее полной или частичной замены на недревесное сырье, например, плодовые оболочки овса. Переработка такого сырья потребует значительно меньше энергозатрат, так как плодовые оболочки овса – природный коротковолокнистый материал не требует дополнительного измельчения. Зерноперерабатывающий завод со средней производительностью может давать в качестве отходов до 80 т/га плодовых оболочек овса, что позволит наряду с древесиной частично восполнить спрос на целлюлозу для химической промышленности. В последнее время многие исследователи из различных стран мира занимаются поиском способа масштабной переработки и утилизации оболочки овса при минимальных энергозатратах и загрязнении окружающей среды [1].

Таким образом, перспективным направлением рационального природопользования является достаточно полная переработка (или утилизация) отходов зерноперерабатывающей промышленности.



Синтезы проводились в среде тионилхлорида при температуре 55°C с варьированием времени проведения синтеза от 2 до 5 часов. Полученные продукты осаждали в толуол и промывали толуолом (для бензоатов) и диэтиловым эфиром (для сульфосалицилатов), затем высушивали до постоянной массы.

В данной работе исследуется химическая модификация оболочки овса бензойной и сульфосалициловой кислотами с целью получения продуктов, пригодных для дальнейшей переработки в различных сферах строительной, нефтеперерабатывающей промышленности, в производстве изделий из пластмасс и эластомеров, а также в медицине.

В качестве исходного сырья для синтеза сложных эфиров целлюлозы бралась оболочка овса после лущения. Поскольку данный отход содержит большое количество аминокислот, белков и олигосахаридов, для их удаления проводилась предварительная экстракция горячей водой. Синтезы проводили как с проэкстрагированной оболочкой овса, так и с подвергнутой предгидролизу, в ходе которого удалялись гемицеллюлозы.

На первом этапе работы нами был проведен выбор ацилирующей смеси в разных системах в избытке тионилхлорида с применением серной кислоты, хлорида алюминия, толуола в качестве катализаторов, а также без применения катализатора.

Суммарно процесс ацилирования можно представить схемой реакции:

С целью установления количества прореагировавших гидроксильных групп в целлюлозе определялось содержание связанных кислот методом потенциометрического титрования [2]. На основании содержания связанной кислоты в исследуемых продуктах была вычислена степень замещения в сложных эфирах целлюлозы. Данные расчетов представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Степень замещения в сульфосалицилатах целлюлозы

Название синтеза	Время, ч		
	2	3	5
	Степень замещения		
ССО	0,61	0,67	0,02
ССОА	0,84	0,62	0,20
ССОС	2,06	1,03	1,09
СОП	1,04	0,64	0,78

ССОС – с применением серной кислоты; ССОА – с применением хлорида алюминия; ССО – без катализаторов; СОП – с предгидролизованной оболочкой овса.

Таблица 2. Степень замещения в бензоатах целлюлозы

Название синтеза	Время, ч		
	2	3	5
	Степень замещения		
ОС	0,73	0,68	0,59
ОА	0,35	0,29	0,39
ОТ	0,40	0,38	0,69
НГО	0,50	0,68	0,60

ОС – с применением серной кислоты; ОА – с применением хлорида алюминия; ОТ – с применением толуола; НГО – негидролизованная оболочка овса без катализаторов.

Как свидетельствуют полученные результаты, наиболее высокая степень замещения при ацилировании оболочки овса бензойной кислотой достигается в среде «тионилхлорид – серная кислота» (ССОС и ОС соответственно в таблицах 1 и 2). Для продуктов, полученных модифицированием оболочки овса сульфосалициловой кислотой высокая степень замещения достигается в тех же условиях.

Образование сложноэфирной связи подтверждается и исследованием продуктов методом ИК-спектроскопии (рисунки 1, 2). Для полученной модифицированной целлюлозы можно отметить наличие полос поглощения в области 3600-3200 см^{-1} , характерных для валентных колебаний ОН-групп. На всех ИК-спектрах присутствует полоса поглощения в области 1730 - 1750 см^{-1} , характерная для валентных колебаний СО – групп в сложных эфирах целлюлозы.

Полоса поглощения сложной эфирной группы для сульфосалицилатов имеет большую степень интенсивности в среде «тионилхлорид – сульфосалициловая кислота - тионилхлорид». Также наибольшая интенсивность сложноэфирной группы отмечается для бензоатов целлюлозы, полученных в среде тионилхлорида с применением в качестве катализатора серной кислоты.

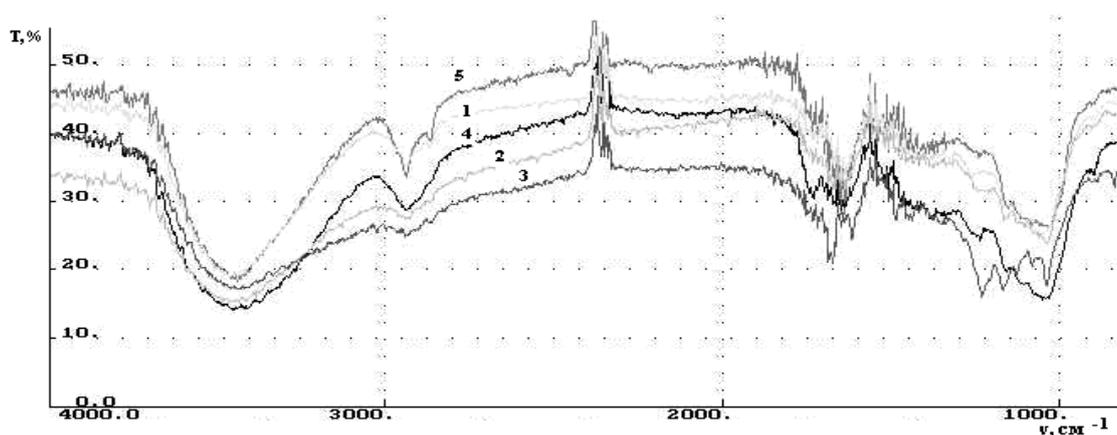


Рис. 1. ИК-спектры чистой оболочки овса (1) и модифицированных продуктов целлюлозы сульфосалициловой кислотой с применением катализаторов: 2 – без катализатора; 3 – с хлоридом алюминия; 4 – с предгидролизованной оболочкой овса; 5 – с серной кислотой

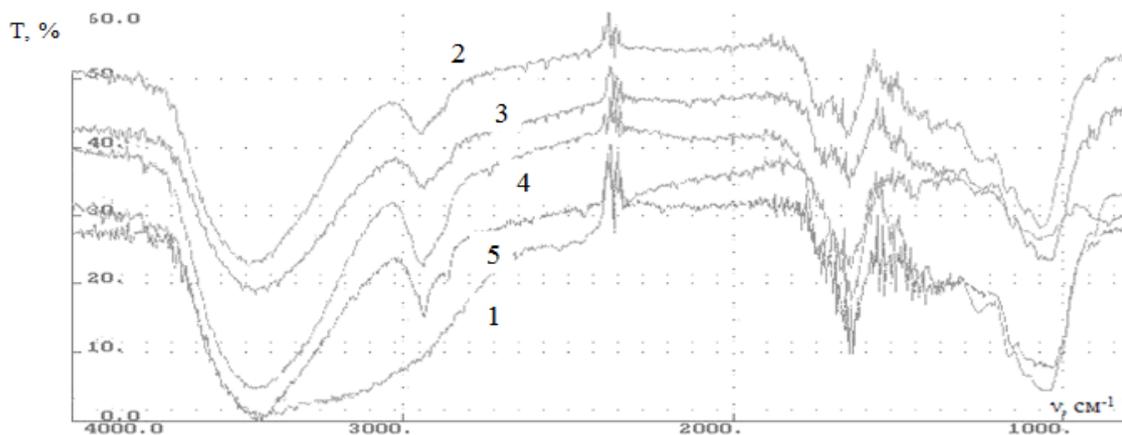


Рис. 2 – ИК-спектры чистой оболочки овса (1) и модифицированных продуктов целлюлозы бензойной кислотой с применением катализаторов: 2 – без катализатора; 3 – с хлоридом алюминия; 4 – с серной кислотой; 5 – с толуолом.

Полученные продукты были проанализированы на содержание остаточного лигнина. Содержание лигнина в исходной оболочке овса составляет 28,5 %, после проведения предгидролиза содержание остаточного лигнина увеличилось до 45,5 %. Количество лигнина в полученных продуктах ацилирования составляет от 5 до 9 %, что практически соответствует содержанию лигнина в технической целлюлозе.

После проведения анализа на содержание связанной кислоты, определяли степень полимеризации омыленной целлюлозы, что соответствует степени полимеризации полученных сложных эфиров целлюлозы. Степень полимеризации составляет от 200 до 1400 и уменьшается при увеличении температуры и времени проведения синтеза.

Клевцова Марина Владимировна, аспирант кафедры Химическая технология ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова», Россия, Барнаул

Бобровская Светлана Александровна, студент 3-го курса направления Химическая технология ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова», Россия, Барнаул

Ворошилова Алена Вадимовна, студент 3-го курса направления Химическая технология ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова», Россия, Барнаул

Протопопов Андрей Валентинович, к.х.н., доцент кафедры Химическая технология ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова», Россия, Барнаул

Литература

- Hussain Muhammad Ajaz. Cellulose. First report on a new esterification method for cellulose /Hussain Muhammad Ajaz, Liebert Tim, Heinze Thomas. // Polym. News - N 1 – 2004 - V.29 - P.14-17.
- А.В. Протопопов. Модифицирование древесины осины с целью получения м-аминобензоатов целлюлозы / А.В. Протопопов, В.В. Коньшин // Ползуновский вестник. – Барнаул: Изд-во Алт ГТУ, - 2010, - № 3. - С. 225-228.

*Klevtsova Marina Vladimirovna, Bobrovskaya Svetlana Alexandrovna, Voroshilova Alena Vadimovna, Protopopov Andrey Valentinovich **

Polzunov Altai State Technical University., Barnaul, Russia
656038, Barnaul, Lenina ave., 46

* E-mail: a_protopopov@mail.ru

CHOICE ACYLATING MIXTURE TO OBTAIN A CELLULOSE ESTER WITH SULPHO AND BENZOIC ACID FROM THE SHELL OATS

Abstract

In this paper we study the chemical modification of oats shell benzoic and sulpho-acids by acylation to produce cellulose esters. A comparative analysis of acylating systems and choose the best for cellulose esters. The characteristic of the obtained cellulose esters with benzoic acid and sulfosalicylic data based on light microscopy.

Key words: cellulose esters, acylation, grain processing waste.

УДК 544.6:546.56:546.74

А. В. Колесников, М. Г. Ачкасов*, О. Ю. Колесникова

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

* e-mail: mgggl@yandex.ru

ВЛИЯНИЕ ПАВ И ФЛОКУЛЯНТОВ НА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СУЛЬФИДОВ МЕДИ И НИКЕЛЯ

Определены оптимальные значения рН среды для извлечения труднорастворимых сульфидов никеля и меди. Установлено влияние природы вводимой добавки на электрофлотационный процесс извлечения сульфидов никеля и меди. Введение катионного ПАВ в систему содержащую сульфид никеля позволяет достичь максимального значения степени извлечения 97% при рН=12. Сульфид меди показывает наивысшую степень извлечения в присутствии анионного ПАВ при рН=11.

Ключевые слова: электрофлотация, никель, медь, сульфиды.

В настоящей работе перед авторами была поставлена задача определить оптимальные значения рН среды, а также влияние природы добавки (ПАВ, флокулянт) на степень извлечения (α , %) Ni^{2+} , Cu^{2+} в присутствии сульфид ионов. В работе исследовано влияние флокулянтов и поверхностно-активных веществ (ПАВ) различной природы (катионной, анионной, неионной) на эффективность степени извлечения электрофлотационного процесса Ni^{2+} , Cu^{2+} из сульфатных систем в присутствии сульфид иона.

Для проведения электрофлотационных опытов по извлечению сульфида никеля и меди из водных растворов использовалась методика для общих случаев извлечения тяжелых и цветных металлов, подробно описанная в работе [1]. Исследования по электрофлотационному извлечению проводились при комнатной температуре (20 ± 2 °С) в непроточном электрофлотаторе объёмом 500 мл с площадью поперечного сечения аппарата 10 см^2 ; используемый анод – ОРТА (оксидный рутениево-титановый), катод – сетка из нержавеющей стали. Схема установки представлена на рисунке 1.

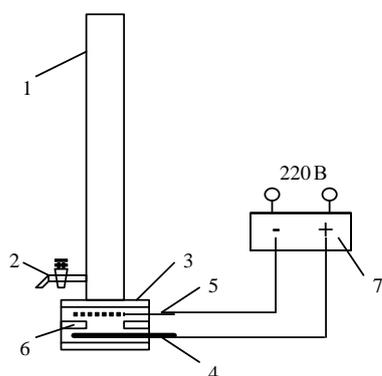


Рис. 1 – Схема лабораторной электрофлотационной установки периодического действия

1 – колонна электрофлотатора, 2 – вентиль; 3 – электродный блок; 4 – анод; 5 – катод; 6 – резиновая прокладка; 7 – источник постоянного тока.

Объектами исследования являлись модельные растворы сточных вод, содержащие сульфид ионы, а также ионы никеля и меди. Электрофлотационное

извлечение соединений никеля, меди проводилось из растворов с соотношением: Металл: $S^{2-} = 1:2$ (50 мг/л : 100 мг/л).

Анализ на содержание ионов никеля и меди проводили по стандартизованной методике на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-АФА с пламенным атомизатором и дейтериевым корректором с использованием аналитического оборудования центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Эффективность электрофлотационного процесса оценивали по степени извлечения α с округлением до целых чисел по формуле

$$\alpha = \frac{C_{исх} - C_{ост,\tau}}{C_{исх}} 100 \%,$$

где $C_{исх}$ – исходная концентрация загрязняющего компонента, мг/л;

$C_{ост,\tau}$ – остаточная концентрация загрязняющего компонента в определённый момент времени τ , мг/л.

В качестве солей использовали $NiSO_4$, $CuSO_4$, Na_2SO_4 , Na_2S . Для приготовления исследуемых растворов использовали реактивы марки «хч» и «ч».

Для приготовления модельных растворов с заданной концентрацией к пробе исходного раствора ионов металла последовательно добавляли Na_2SO_4 для обеспечения электропроводности, 100 мг/л Na_2S и 2 мг/л требуемого ПАВ либо флокулянта, затем доводили до 500 мл дистиллированной водой и отбирали исходную пробу. После этого доводили рН раствора до нужного значения с помощью растворов $NaOH$ и H_2SO_4 .

Контроль рН осуществляли с помощью рН-метра (иономера) ЭВ-74 со стандартными стеклянным (ЭСЛ 43-07) и хлоридсеребряным электродами.

В таблицах 1,2 представлены результаты зависимости рН, а также вводимой в систему добавки (ПАВ, флокулянт) на эффективность электрофлотационного извлечения Ni^{2+} , Cu^{2+} из водного раствора в присутствии сульфид ионов.

Условия экспериментов были идентичны: $C(Ni^{2+}) = 50$ мг/л; $C(Na_2S) = 100$ мг/л; $C(Na_2SO_4) = 1$ г/л; $C(ПАВ) = 2$ мг/л; $C(флокулянт) = 2$ мг/л; $J = 0,2$ А/л.

Таблица 1– Влияние pH раствора и природы ПАВ и флокулянта на электрофлотационное извлечения сульфида никеля (α , %)

Добавка	τ , мин	α (%), pH		
		8	10	12
Без добавок	10	22	9	13
	20	38	43	68
СептаПАВ (кат. ПАВ)	10	30	93	86
	20	37	95	97
NaDDS (ан. ПАВ)	10	13	13	84
	20	19	34	87
С-496 (кат. флок)	10	7	73	54
	20	11	75	74
А-137 (ан. флок)	10	1	86	75
	20	11	88	80
N-300 (н. флок)	10	14	83	87
	20	18	84	95

Таблица 2– Влияние pH раствора и природы ПАВ на электрофлотационное извлечения сульфида меди (α , %)

Добавка	τ , мин	α (%), pH			
		6	8	10	11
Без добавок	5	5	81	20	65
	15	7	87	51	73
	30	23	88	84	54
СептаПАВ (кат. ПАВ)	5	4	5	1	34
	15	6	8	4	79
	30	15	14	16	92
NaDDS (ан. ПАВ)	5	17	18	66	90
	15	17	28	90	96
	30	22	29	91	97

На основании полученных данных авторами были сравнены электрофлотационные процессы извлечения сульфидов никеля и меди из водных растворов Na_2SO_4 при pH=10. Построены зависимости степени извлечения (α , %) сульфидов никеля и меди от природы добавки при данном значении pH представленные на рисунке 2 и 3.

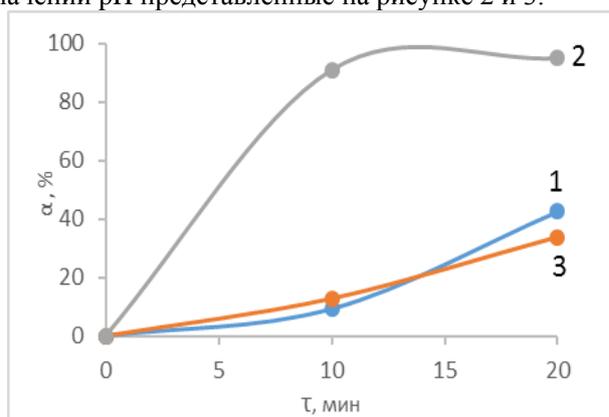


Рис. 2 – Зависимость степени извлечения (α , %) сульфида никеля из водного раствора Na_2SO_4 в присутствии от природы добавки при pH=10; 1 – без ПАВ, 2 – СептаПАВ, 3 – NaDDS

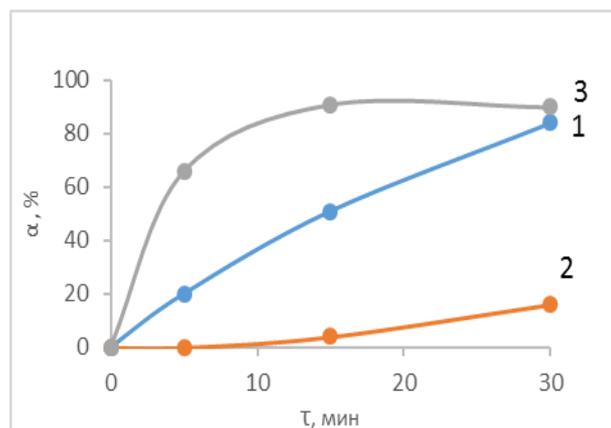


Рис. 3 – Зависимость степени извлечения (α , %) сульфида меди из водного раствора Na_2SO_4 в присутствии от природы добавки при pH=10
1 – без ПАВ, 2 – СептаПАВ, 3 – NaDDS

Как видно из рисунка 2 и 3 без добавления ПАВ в систему, электрофлотационный процесс извлечения сульфидов никеля и меди из водного раствора Na_2SO_4 протекает неэффективно. Введение ПАВ в значительной мере увеличивает степень извлечения труднорастворимых сульфидов никеля и меди в условиях сульфатного фона. Важным фактором в извлечении сульфидов никеля от меди будет служить природа добавляемого ПАВ. Как мы видно из экспериментальных данных, катионный ПАВ (СептаПАВ) оказывает положительное влияние на электрофлотационный процесс извлечения сульфида никеля из водного раствора Na_2SO_4 и позволяет достичь значения степени извлечения (α) 97%, хотя введения такого же количества его в систему содержащую сульфид меди даст нам результат, не превышающий 16%.

Анионный ПАВ (NaDDS) в свою очередь оказывает положительное влияние на извлечение сульфида меди $\alpha=91\%$ при 30 минутах процесса, но отрицательно сказывается на извлечении сульфида никеля $\alpha=34\%$ при 20 минутах процесса.

На основании полученных данных можно предположить, что возможно разделения сульфидов никеля и меди друг от друга в сточных водах с помощью добавления в систему ПАВ различной природы. При добавлении ПАВ катионной природы в большей степени будут удаляться труднорастворимые соединения никеля, а труднорастворимые соединения меди будут оставаться в модельном растворе.

«Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-29 00194)»; Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

Колесников Артем Владимирович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник Технопарка «Экохимбизнес 2000+» РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Ачкасов Михаил Геннадиевич, магистр 1 курса Факультета естественных наук РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Колесникова Ольга Юрьевна, главный специалист РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. З.М. Шуленина, В.В. Багров, А.В. Десятов, В.А. Колесников. Вода техногенная: проблемы, технологии, ресурсная ценность. // Москва: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. 401с.

*Kolesnikov Artem Vladimirovich, Achkasov Mikhail Gennadievich**, *Kolesnikova Olga Yuryevna*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: mgggl@yandex.ru

INFLUENCE SAS AND FLOCCULANTS ON ELECTROFLOTATION RECOVERY OF SULFIDE COPPER AND NICKEL

Abstract

Optimum values pH environment definitely, to extraction sparingly nickel and copper sulfides. The dependence of the nature additive on process electroflotation extraction nickel and copper sulfides. Adding cationic SAS in system including sulfide nickel reached maximum recovery rate 97% at pH=12. Sulfide copper gives best result with anionic SAS at pH=11.

Keywords: electroflotation, nickel, copper, sulfides.

УДК 546.723`722-31

А.Х. Жакина, А.К. Амирханова, Г.К. Кудайберген*, О.В. Арнт.

Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, Караганда, Казахстан
100000, Караганда, ул. Алиханова, 1.

* e-mail: gulshahar90@mail.ru

УЛЬТРАЗВУКОВОЙ МЕТОД СИНТЕЗА МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ

Сонохимическим методом, основанным на использовании сульфата двухвалентного железа с применением ультразвукового воздействия и без применения специальных органических реагентов – поверхностно-активных веществ и нагревания, получена магнитная жидкость. Установлены оптимальные условия её получения. С помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа установлен состав магнитной жидкости.

Ключевые слова: магнитная жидкость, сонохимический метод, магнетит, ультразвуковое облучение.

Как уже давно известно, магнитная жидкость (МЖ) представляет собой тип материала, состоящий из магнитных оксидов железа – маггемита и магнетита, находящихся во взвешенном состоянии в несущей жидкости, в качестве которой, обычно, выступает органический растворитель или вода. В качестве стабилизатора магнитной жидкости используют растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ)[1-2].

МЖ представляет собой коллоидный раствор, и процесс ее получения состоит из двух основных стадий: получения магнитных частиц коллоидных наноразмеров и стабилизации их в жидкой основе.

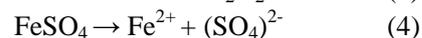
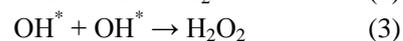
Наночастиц МЖ, помимо ярко выраженных магнитных свойств, также обладают высокой электропроводностью, что позволяет использовать их в качестве электродов. Из литературных данных также установлено, что МЖ проявляют сорбционную активность относительно тяжелых металлов, фенолов, нефти и нефтесодержащих органических веществ и мн. др [3-4]. МЖ можно использовать как элемент, встраиваемый в различные сорбенты для очистки водной поверхности, так как при удалении уже использованных сорбентов можно использовать магнитную сепарацию. В связи с этим, актуальной проблемой является получение магнитной жидкости с малыми экономическими затратами по сравнению с промышленным получением МЖ.

Одним из классических методов получения МЖ является химическая конденсация по реакции В.С. Эльмора [5]. Известно, что при взаимодействии двух- и трехвалентных солей железа образуются нанодисперсные частицы магнетита. Но на данный момент этот метод является энергозатратным, в связи с высокой стоимостью исходных реагентов. Альтернативным способом получения МЖ можно назвать сонохимический метод, основанный на получении нанопорошков простых и сложных веществ с заданными свойствами с использованием ультразвукового облучения (УЗО) без применения специальных органических реагентов – поверхностно-активных веществ. Физико-химический эффект ультразвука основывается на акустической кавитации, которая возникает благодаря формированию, росту и импловзивному

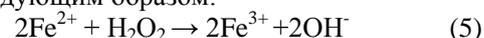
разрушению пузырьков в жидкости. Следует отметить, что механизмы протекания сонохимических реакций в гомогенных жидкофазных системах к настоящему времени достаточно хорошо изучены.

Химическая реакция в сонохимическом методе обусловлена интенсивными ультразвуковыми волнами, которые достаточно высоки, чтобы вызывать окисление, восстановление, растворение, разложение. Ультразвуковое облучение водных жидкостей генерирует свободные радикалы H^{\bullet} и OH^{\bullet} . Эти радикалы могут рекомбинироваться, чтобы вернуть свою первоначальную форму или объединяться, чтобы произвести H_2 и H_2O_2 , и эти сильные окислители и восстановители, в свою очередь, используются в ходе различных сонохимических реакций в водных средах.

Механизм реакции сонохимического метода получения МЖ можно представить следующим образом:



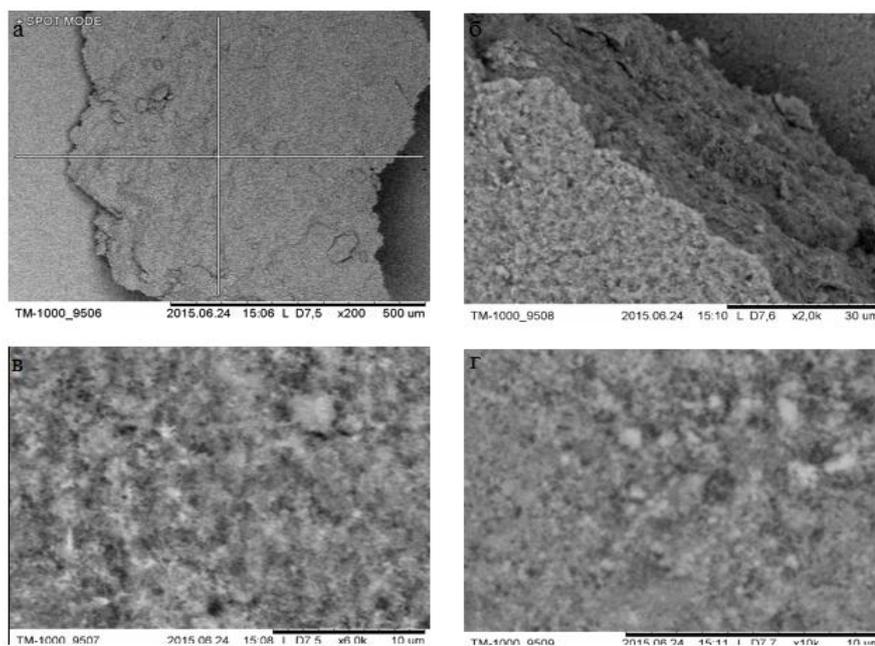
Образовавшийся окислитель – перекись водорода, генерируется и инициирует окисление Fe^{2+} следующим образом:



Таким образом, в лабораторных условиях сонохимическим методом нами получена МЖ путем осаждения из раствора сульфата железа (II) под действием ультразвука. В качестве источника ультразвука использована ультразвуковая установка ИЛ 100-6/2 с максимальной мощностью 1200 Вт и цилиндрическим волноводом. Реактор оснащен ультразвуковым генератором ИЛ10-1.0 с магнитострикционным преобразователем рабочей частотой 22 кГц. Осаждение магнитной жидкости проводили по следующей методике: раствор сульфата железа (II) облучаем ультразвуком в течение нескольких минут при частоте 22 кГц при интенсивном перемешивании и комнатной

температуре. По истечении определенного времени облучения добавляем в реакционную емкость раствор аммиака (NH_4OH) и продолжаем облучать еще некоторое время. По окончании облучения, осадок в виде коллоидной суспензии промываем дистиллированной водой до тех пор, пока pH маточного раствора не достигнет нейтральной среды. Коллоидный осадок отделили центрифугой при скорости 4000 об/мин и высушивали при комнатной температуре.

На рисунке 1 приведен топографические изображения синтезированной магнитной жидкости. По данным электронной микроскопии, проведенной на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi TM 1000, структурные единицы магнитной жидкости (Fe_3O_4), полученные сонохимическим методом имеют сферическую форму и состоят из агрегатов оксида железа $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$, полученных в результате контролируемой реакции обмена.



Увеличение: а - $\times 200$; б - $\times 2000$; в - $\times 6000$; г - $\times 10000$.

Рис.1. Электронно-микроскопические снимки магнитной жидкости (Fe_3O_4) на СЭМ

Детальное исследование морфологии поверхности магнитной жидкости показало, что поверхность образца неоднородная. Размер частиц составляет до 100 нм, что обусловлено применением ультразвукового воздействия. Как известно, физический метод является эффективным и уникальным. УЗО обеспечивает возникновение в жидких средах кавитационных парогазовых пузырей, накапливающих энергию при их

расширении и взрывающихся при сжатии с созданием ударных волн и кумулятивных струй. В нашем случае, воздействие проводилось на рабочей частоте 22 кГц. В результате ультразвукового воздействия была получена МЖ с высоким содержанием железа, что подтвердилось данными рентгеновского энерго-дисперсионного микроанализа (рис. 2).

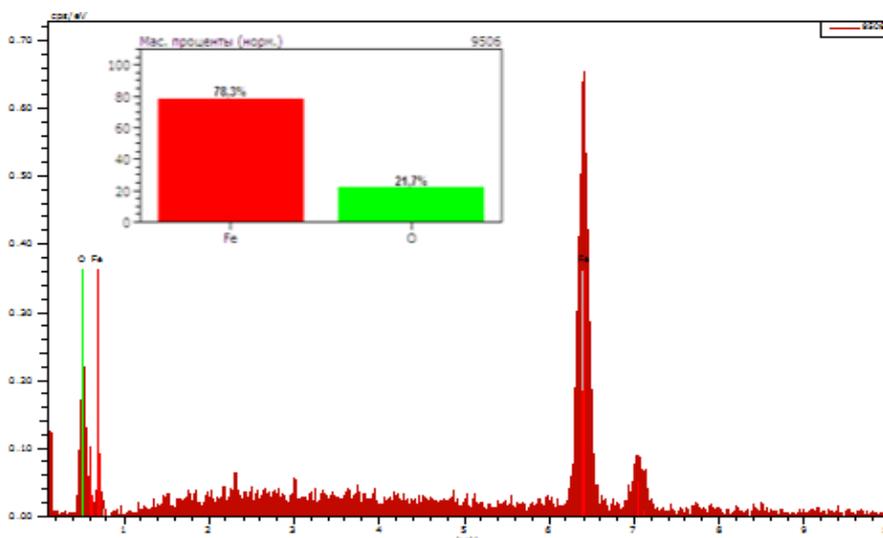


Рис. 2. Результаты рентгеновского энерго-дисперсионного микроанализа элементного состава МЖ

Данные рентгеновского энерго-дисперсионного микроанализа полностью подтверждает состав магнитной жидкости. По результатам рентгеновского энерго-дисперсионного микроанализа элементный состав магнитной жидкости, полученной сонохимическим методом, соответствует 78,3% Fe и 21,7% O. Проведенный рентгенофазовый анализ также подтвердил, что синтезированная магнитная жидкость содержит магнетит, а не гидроксиды или другие соединения катионов железа. В ходе исследования нами изучено влияние различных факторов (концентрация исходного реагента, время облучения раствора, концентрация осадителя) на процесс получения

стабильной магнитной жидкости. Установлены наиболее оптимальные условия получения магнитной жидкости с хорошей магнитной восприимчивостью: раствор 1 М FeSO₄, время облучения 75 минут и использование в качестве осадителя 7,5 М раствор NH₄OH.

Полученные результаты показывают, что сонохимический метод, основанный на использовании сульфата двухвалентного железа с применением ультразвукового воздействия и без применения специальных органических реагентов – поверхностно-активных веществ, является наиболее дешевым и простым методом получения магнитной жидкости.

Жакина Алма Хасеновна, зав. лаб. Химии полимеров Института органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, Казахстан, Караганда.

Амирханова Айтжан Кабжановна, в.н.с. лаб. Химии полимеров Института органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, Казахстан, Караганда.

Кудайберген Гулшахар Кудайбергенкызы, м.н.с. лаб. Химии полимеров Института органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, Казахстан, Караганда.

Арнт Оксана Васильевна, м.н.с. лаб. Химии полимеров Института органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, Казахстан, Караганда.

Литература

1. Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Vander Elst L., Muller R.N. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications // Chem. Rev. - 2008. V.108. - P. 2064.
2. Cornell R.M., Schertmann U. Iron oxides in the laboratory; preparation and characterization. Weinheim: VCH, 1991. - 183 p.
3. Анисимова Н.Ю., Сенатов Ф.С. и др. Исследование сорбционных свойств ферромагнитных наночастиц // Фундаментальные исследования. - 2011. - №11. - С. 263-265.
4. Яновский Ю.Г. Сравнительное исследование сорбционной эффективности и структуры поверхности нано- и микроразмерных магнитоуправляемых частиц для их использования в медицине и биологии // Технологии живых систем. - 2007. - Т.4, №5-6. - С.73.
5. Elmore W.C. Ferromagnetic Colloid for Studying Magnetic Structures // Phys. Rev. - 1938. V. 54. N. 4. - P. 309.

Zhakina Alma Khasenovna, Amirkhanova Aitzhan Kabzhanovna, Kudaibergen Gulshakhar Kudaibergenkyzy, Arnt Oxana Vasilevna.*

Institute of organic synthesis and coal chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda, Kazakhstan
100000, Karaganda, Alikhanova St., 1.

* e-mail: gulshahar90@mail.ru

THE ULTRASOUND METHOD OF SYNTHESIS OF MAGNETIC FLUID

Abstract

The magnetic fluid is obtained by sonochemical method based on the use of ferrous sulfate using sonication and without using special organic reagents - surfactants and heating. Receipt its the optimal conditions. Using scanning electron microscopy and X-ray diffraction analysis established the composition of the magnetic fluid.

Key words: magnetic fluid, sonochemical method, magnetite, ultrasonic irradiation

УДК 544.72: 544.77:546.72

К. М. Лебедева, У. Л. Мостовая, Д. О. Лемешев, О. В. Яровая*

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

125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

* e-mail: oyarovaya@muctr.ru

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛОСКИХ МЕМБРАННЫХ КОНТАКТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Получены плоские мембранные контакторы, представляющие собой керамические дисковые микрофильтрационные мембраны с нанесенным слоем на основе оксидов железа. Показано, что мембранные контакторы пригодны для проведения жидкофазного каталитического окисления фенола в мягких условиях.

Ключевые слова: мембранный контактор, каталитическое жидкофазное окисление, наночастицы.

Глубокая очистка промышленных и бытовых сточных вод различных объектов является одной из главных экологических задач современного общества. С каждым годом требования к нормам по предельным концентрациям веществ в очищенной сточной воде ужесточаются, при этом антропогенная и техногенная нагрузка на гидросферу непрерывно возрастает. Промышленным сточным водам свойственно разнообразие химического состава компонентов, которое напрямую зависит от производственного процесса. Наиболее опасными являются сточные воды, содержащие органические вещества с повышенными показателями токсичности. Такой состав сточных вод характерен для предприятий нефтеперерабатывающей, нефтехимической и текстильной промышленности, в составе стоков которых преобладают поверхностно-активные вещества, фенолы, альдегиды, нефтепродукты и т.д. В свою очередь значения предельно-допустимых концентраций указанных веществ в воде составляют сотые и тысячные миллиграммов, для достижения таких показателей необходим высокоэффективный подход к методам очистки.

На настоящий момент для очистки сточных вод от органических соединений разработан целый ряд методов и технологий, наиболее перспективными из которых, являются деструктивные методы, в частности, каталитическое жидкофазное окисление. Трудности реализации подобного процесса обусловлены использованием дорогостоящего оборудования, работающего под высоким давлением, и катализаторов на основе благородных металлов. Однако, применение керамических мембранных контакторов с каталитически активным слоем на основе переходных металлов позволит существенно сократить затратность данного метода очистки.

Мембранные контакторы позволяют интенсифицировать процессы, происходящие на границе раздела фаз, обеспечивая эффективное взаимодействие между катализатором, нанесенным на мембрану, кислородом воздуха, выступающим в роле окислителя, и загрязняющим органическим соединением. В литературных данных встречаются

работы, в которых в качестве мембранных контакторов использовали трубчатые ультрафильтрационные мембраны с нанесенной платиной в качестве окислителя [1]. Соединения переходных металлов, в частности, кислородсодержащие соединения железа, могут выступать в качестве замены катализаторам на основе дорогих благородных металлов.

Целью данной работы являлось получение плоских мембранных контакторов с нанесенным микрофильтрационным слоем на основе соединений железа золь-гель методом.

На кафедре коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева была разработана методика синтеза агрегативно устойчивых водных дисперсий наночастиц (золей) кислородсодержащих соединений железа в присутствии диоксида кремния. Инертный диоксид кремния использовали в качестве связующего, введение его добавок на стадии получения золь позволит получать равномерные слои наночастиц на поверхности мембранных контакторов на последующих стадиях синтеза.

Золи кислородсодержащих соединений железа получали методом конденсации. При непрерывном перемешивании в золь диоксида кремния (рН 8.0-8.1) вводили раствор хлорида железа (III) и проводили гидролиз в присутствии водного раствора аммиака при комнатной температуре. Результатом синтеза являлись агрегативно устойчивые коричневые опалесцирующие золи с концентрацией дисперсной фазы в пересчете на $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ до 1% масс. и величиной рН 8.0-8.5 (далее для краткости будет обозначаться как золь $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$).

В качестве носителя для мембранных контакторов использовали керамические микрофильтрационные мембраны диаметром 60 и толщиной 3 мм, полученные по технологии, разработанной на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров. Мембраны имели пористость около 45%, наивероятнейший радиус пор 0.8-0.9 мкм, максимальный радиус пор 2 мкм (в подложках имелись единичные дефекты радиусом до 3.5 мкм).

В ходе работы получали как нанесенные катализаторы, формируя слой из Fe_2O_3 на гранулах дробленой мембраны (носителя), так и мембранные контакторы, когда слой наносили непосредственно на одну из сторон дисковой мембраны.

Одним из вариантов нанесения является приведение носителя в контакт с золей. Предварительные эксперименты показали, что длительная выдержка носителя в золе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ приводит к формированию нанесенного слоя с очень малой концентрацией (<0.01 % масс.), было принято решение проводить нанесение в динамическом режиме. Формирование нанесенного слоя происходило при непрерывном пропускании фиксированного объема золя $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ через слой носителя при постоянной скорости [2]. Было установлено, что для формирования равномерного слоя Fe_2O_3 как на поверхности дробленого носителя (содержание нанесенного Fe_2O_3 составляет 0.4 % масс.), так и на поверхности мембраны следует заполнить поры жидкостью. Нанесение на сухой носитель приводит к нанесению неравномерного слоя, но это позволяет повысить содержание Fe_2O_3 на 20 % за счет заполнения пор золей.

Для получения слоя на поверхности мембран их приводили в контакт с рассчитанным объемом золя, сушку влажного слоя проводили на воздухе при комнатной температуре, термообработку проводили в течение 1 часа при 500 °С, скорость подъема температуры составляла 5 °С/мин. Для получения равномерного слоя поры мембраны предварительно заполняли дистиллированной водой. Для нанесения были использованы композиции с содержанием Fe_2O_3 1% масс., и различным содержанием SiO_2 (от 0.1 до 1.2 % масс.).

Экспериментально было установлено, что при нанесении одинакового количества Fe_2O_3 получение равномерного слоя на поверхности мембраны происходит при содержании SiO_2 в композиции 0.10-0.15 % масс. Уменьшение содержания SiO_2 в композиции приводит к растрескиванию нанесенного слоя, а увеличение – к плохой адгезии слоя к поверхности мембраны. Предварительные эксперименты показали, что данные контакторы проявляют каталитическую активность в реакции жидкофазного окисления фенола, проводимой в мягких условиях.

Лебедева Ксения Михайловна, студентка 4 курса факультета инженерной химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Мостовая Ульяна Леонидовна, к.х.н., ассистент кафедры аналитической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Лемешев Дмитрий Олегович, к.т.н., доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Яровая Оксана Викторовна к.х.н., доцент кафедры коллоидной химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Iojoiu E.E. Wet air oxidation in a catalytic membrane reactor: Model and industrial wastewaters in single tubes and multichannel contactors // E.E. Iojoiu, S. Miachon, E. Landrивon, J.C. Walmsley, H. Raeder, J.-A. Dalmon // Applied Catalysis B: Environmental. 2007. Vol. 69. P. 196-206.
2. Яровая О.В. Получение нанесенных катализаторов $\text{Co}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с использованием наночастиц Co_3O_4 // О.В. Яровая, У.Л. Мостовая, В.В. Назаров // Химическая промышленность сегодня. 2014. №7. С. 11-19.

*Lebedeva Kseniya Mixaylovna, Mostovaya Uliana Leonidovna, Lemeshev Dmitriy Olegovich, Yarovaya Oxana Victorovna**

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: oyarovaya@muctr.ru

OBTAINING OF THE IRON OXIDE-BASED FLAT MEMBRANE CONTACTORS FOR WASTEWATER TREATMENT

Abstract

In this work flat membrane contactors were obtained. They are represented as ceramic disc-shaped microfilter membranes with a layer that consists of ferrous oxides. It is shown that membrane contactors can be used for catalytic wet air oxidation of phenol in mild conditions.

Key words: membrane contactor, catalytic wet air oxidation, nanoparticles.

УДК 547.7/8; 547:541.61

А.Е. Аринова, А.Ж. Исаева, С.Д. Фазылов*, О.А. Нуркенов

Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, г. Караганда, Казахстан
100008, Караганда, ул. Алиханова, д.1.*e-mail: iosu8990@mail.ru**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ N-МЕТИЛ-1-[(4-ДИЭТИЛАМИНОФЕНИЛ)-ФУЛЛЕРЕН-С₆₀-[1,9С]-ПИРРОЛИДИНА**

Трехкомпонентной конденсацией фуллерена С₆₀, саркозина и 4-диэтиламинобензальдегидом в условиях реакции Прато синтезирован новый фуллеропирролидин. Для увеличения растворимости синтезированного N-метил-1-[(4-диэтиламинофенил)-фуллерен-С₆₀-[1,9С]-пирролидина в воде были созданы в его структуре дополнительные гидрофильные центры в пирролидиноновом цикле, взаимодействием фуллеропирролидина с винной кислотой. Структура синтезированных соединений были доказаны методами ИК-, ЯМР ¹Н-спектроскопии.

Ключевые слова: фуллерен С₆₀, реакция Прато, фуллеропирролидин, 4-диэтиламинобензальдегид.

Будучи электродефицитным полиеном, фуллерен легко вступает в реакции нуклеофильного, радикального и циклоприсоединения. Все эти виды химических процессов в настоящее время широко используются для целенаправленной модификации ядра С₆₀ с целью получения новых соединений с прогнозируемыми биологическими, фотоэлектрическими, электрофизическими, каталитическими, адсорбционными и другими полезными свойствами [1-3]. Наличие фуллеренового фрагмента обеспечивает существенное улучшение или появление качественно новых механических, химических, физических, биологических и других свойств, связанных с проявлением наномасштабных факторов.

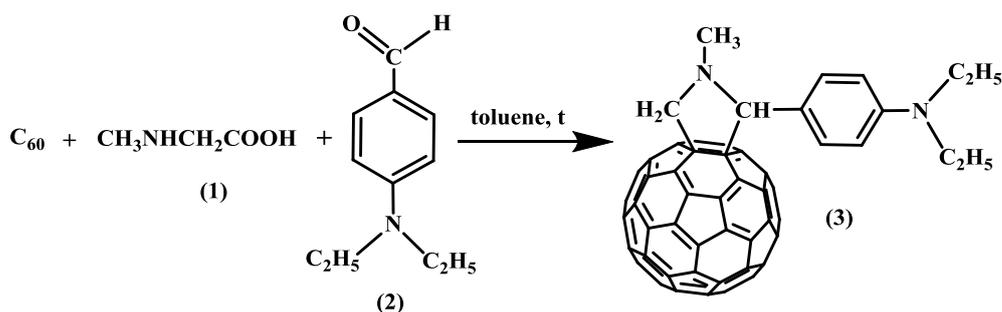
Интерес к азотсодержащим фуллеренам обусловлен их применением в медицине в качестве антибактериальных, иммуномодулирующих, антиоксидантных и других препаратов [4], электронике и нелинейной оптике [5], в качестве органических ферромагнетиков, фотосенсибилизаторов при генерировании синглетного кислорода, фотопреобразователей солнечной энергии и др. областях.

Основными требованиями для создания биоактивных производных фуллерена являются введение в структуру фармакофорных фрагментов и получение высокогидрофильных производных. Несмотря на значительное число публикаций в

данном направлении следует отметить, что в настоящее время еще не разработаны оптимальные методы получения фуллеренсодержащих биоактивных производных, не установлены общие биологические эффекты и возможная токсичность при их использовании на живых объектах, оптимальные концентрации и пр. Отмеченные обстоятельства определяют необходимость дальнейших исследований в разработке оптимальных методов синтеза биоактивных производных фуллерена путем внедрения в структуру фуллерена фрагментов различных природных и синтетических БАВ и комплексном исследовании их биологических свойств.

Среди наиболее удобных методов функционализации фуллерена С₆₀, описанных в последние годы, широкое применение имеет 1,3-диполярное циклоприсоединение азометинилидов, приводящее к образованию фуллеропирролидинов. Этот метод основан на генерировании азометинилидов при декарбоксилировании иммониевых солей, получаемых конденсацией α-аминокислот с альдегидами. Этот метод назван в литературе реакцией Прато [6].

С целью получения фуллеренсодержащих биоактивных производных нами осуществлен синтез нового фуллеренпирролидина (3) взаимодействием фуллерена С₆₀ с N-метилглицином (саркозином) (1) и 4-диэтиламинобензальдегидом (2) в кипящем толуоле в атмосфере аргона по следующей схеме:



Присутствие в реакционной среде аминокислоты, представляющего собой цвиттер-ионное соединение, возможно негативно влияет на скорость реакции (фактор гетерогенности). Наиболее высокий выход целевого продукта был получен в среде толуола. Чистоту и индивидуальность полученного фуллеропирролидина анализирован с применением ВЭЖХ анализа. Целевой продукт - фуллеропирролидин после колоночной хроматографии был получен с выходом 65% и достаточно высокой чистоты.

Строение полученного нового фуллеропирролидина (3) установлено данными ИК-, ЯМР ^1H , ^{13}C -спектроскопии.

В ИК-спектре соединения (3) наблюдаются полосы для C–N связей пиридинового кольца, присутствуют колебательные частоты фуллеренового скелета, C–H и N–H связей.

В спектре ЯМР ^1H соединения (3) в сильнополюной части спектра образца наблюдаются синглетные сигналы H-18 (2,336 м.д.), H-20 (2,303 м.д.) и H-6 (2,861 м.д.) метильных групп (рис. 1). Сигналы при 4,319-4,338 и 5,034-5,053 м.д. отвечают протонам третичного и вторичного атомов C-2 и C-5 насыщенного гетероцикла. В области высоких частот (7,513-7,672 м.д., 7,955-8,017 м.д.) в виде дублетов резонируют эквивалентные протоны H-9 и H-11, H-8 и H-12 ароматической системы.

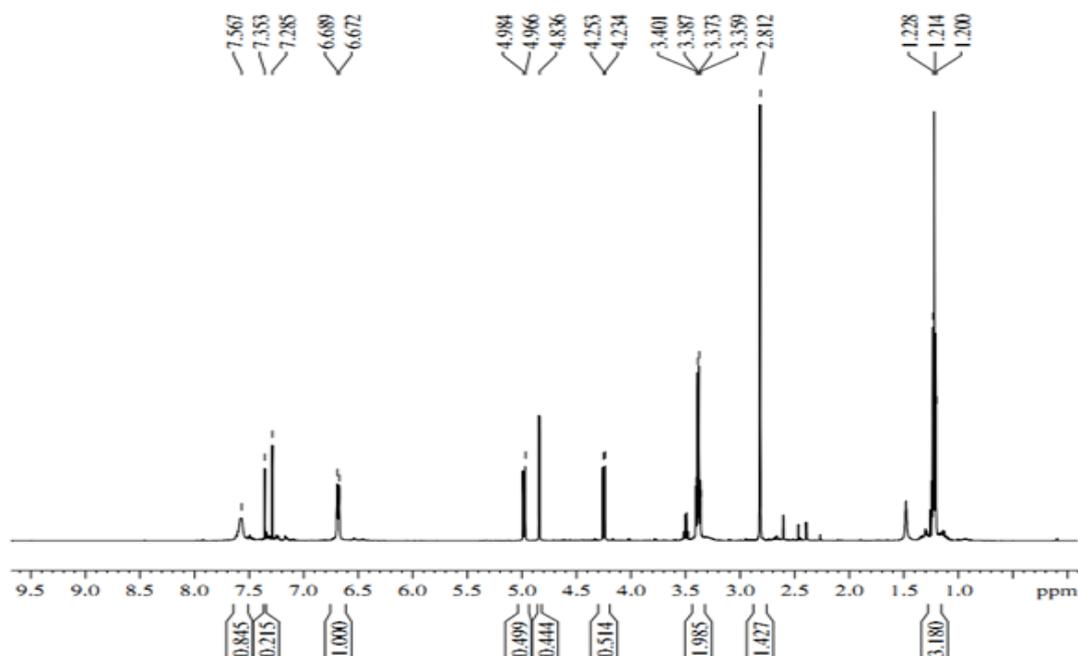


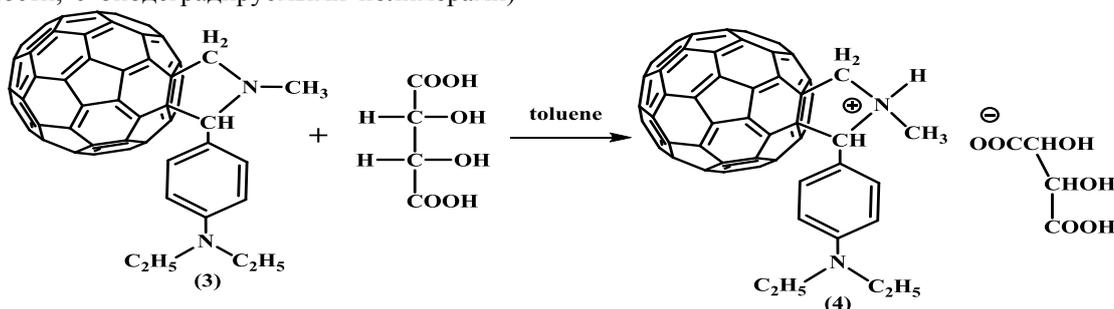
Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H N-метил-1-[(4-ди-этиламинофенил)-фуллерен- C_{60} -[1,9c]-пирролидина (3)

При изучении биологической активности большую роль играет водорастворимость изучаемых соединений. Среди множества способов получения водорастворимых форм выделяют три наиболее приемлемые пути: получение водных нанодисперсий кристаллических органических производных фуллерена, создание прочных комплексов с гидрофильными соединениями и введение гидрофильных групп в ядро фуллерена (аддукты).

В связи с этим разработку новых методов получения водорастворимых органических производных фуллерена C_{60} , разработку на их основе новых наносомальных лекарственных форм (и в частности, с биодegradуемыми полимерами)

представляет собой актуальную задачу органической и фармацевтической химии.

Для увеличения растворимости синтезированного выше фуллеренсодержащего нового пирролидина - N-метил-1-[(4-диэтиламинофенил)-фуллерен- C_{60} -[1,9c]-пирролидина в воде необходимо было создать в его структуре дополнительные гидрофильные центры в пирролидиноновом цикле. С этой целью были проведены исследование реакции фуллеропирролидина (3) с винной кислотой с образованием соответствующего тартратапирролидиния:



Полученный тартрат фуллеропирролидиния растворим в смеси вода-диметилсульфоксид (3:1) в отличие от фуллерена C₆₀.

Таким образом, изучена реакция фуллерена C₆₀ с паразамещенным ароматическим альдегидом и N-метилглицином в кипящем толуоле в среде аргона с

образованием замещенного фуллеренпирролидина. Проведена реакция фуллеренпирролидина с мезовинной кислотой и получен с хорошим выходом соответствующий водорастворимый тартрат пирролидиния.

Аринова Анар Ериковна, магистр естественных наук, научный сотрудник Института органического синтеза и углехимии РК, Казахстан, Караганда.

Исаева Аяулым Жанабековна, магистрант 1 курса физическо-технического факультета Карагандинского государственного университета им. Е.А. Букетова, Казахстан, Караганда.

Фазылов Серик Драхметович, зам. директора по научной работе Института органического синтеза и углехимии РК, Казахстан, Караганда.

Нуркенов Оралгазы Актаевич, д.х.н., профессор, зав. лабораторией Синтеза биологически активных веществ Института органического синтеза и углехимии РК, Казахстан, Караганда.

Литература

1. Da Ros T., Prato M. Medicinal chemistry with fullerenes and fullerene derivatives chemical communications // Chem. Commun. - 1999. - № 2. - P. 663-669.
2. Юровская М.А., Трушков И.В. Реакции циклоприсоединения к бакминстерфуллерену C₆₀: достижения и перспективы // Изв. АН. Сер. хим. -2002. - № 3. - С. 343-414.
3. Mashino T., Nishikawa D., Takanashi K., Usui N., Yamori T., Seki M., Endo T., Mochizuki M. Antibacterial and antiproliferative activity of cationic fullerene derivatives // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2003. – Vol. 13. – P. 4395-4397.
4. Wang N. X. Photochemical addition reactions of [60] fullerene with 1,2-ethylenediamine and piperazine // Tetrahedron – 2002. – Vol. 58. – P. 2377-2380.
5. Dugan L.L., Turelsky D.M., Du C., Lobner D., Wheeler M., Almli R., Shen C. K. F., Luh T.Y., Choi D., Lin T.S. Carboxyfullerenes as neuroprotective agents // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 1997. – Vol. 94. – P. 9434-9439.
6. Zhang X., Willems M., Foote C.S. Reaction of C₆₀ with Benzocyclobutenol Expeditions Route to Fullerene Adducts // Tetrahedron Lett. - 1993. – Vol. 34.- P. 8187-8188.

Arinova Anar Erikovna, Issayeva Ayaulym Zhanabekovna, Fazylov Serik Drakhmetovich, Nurkenov Oralgazy Aktaevich*

Institute of organic synthesis and coal chemistry of the Republic of Kazakhstan, Kazakhstan, Karaganda

*e-mail: iosu8990@mail.ru

SYNTHESIS AND STRUCTURE N-METHYL-1-[(4-DIETHYLAMINOPHENYL)-FULLERENE-C₆₀-[1,9C]-PIRROLIDINE

Abstract

Three-component condensation of the C₆₀ fullerene, sarcosine and 4-diethylaminobenzaldehyde under the reaction conditions Prato synthesized new fulleropirrolidine. To increase solubility synthesized N-methyl-1-[(4-diethylaminophenyl)-fullerene-C₆₀-[1,9c]-pirrolidine it was created in the water in its structure additional hydrophilic centers in the pyrrolidone ring, fulleropirrolidine reaction with tartaric acid. The structure of the synthesized compounds were proved by IR-, ¹H NMR spectroscopy.

Key words: fullerene C₆₀, Prato reaction, fulleropirrolidine, 4-diethylaminobenzaldehyde.

УДК 666.1.056

А.Н. Морозов, А.Ю. Крюков*, А.В. Колесников, А.В. Десятов

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

125480, Москва, Миусская пл., д.9

* e-mail: home2015@list.ru

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

В настоящей работе был исследован процесс функционализации углеродных нанотрубок методом жидкофазного окисления минеральными кислотами. Установлено, что при использовании в качестве окисляющего агента смеси азотной и серной кислот происходит более глубокая функционализация. Показано, что в процессе окисления происходит разделение агломератов исходных углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, дисперсии углеродных нанотрубок, окисление углеродных нанотрубок.

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают рядом уникальных свойств, что делает их перспективными для использования в качестве компонентов при создании различных композитных материалов для электрохимических устройств, конструкционных и строительных материалов, катализаторов и т.д. Согласно многочисленным обзорам [1-3], в составе композиционных материалов целесообразнее использовать функционализированные, а не исходные углеродные нанотрубки, поскольку наличие поверхностных групп способствует более равномерному распределению отдельных нанотрубок в объеме дисперсионной среды. Вследствие этого появляется возможность снизить количество добавляемых углеродных нанотрубок при сохранении требуемого эффекта, что делает их применение экономически оправданным. Получение функционализированных углеродных нанотрубок напрямую в процессе синтеза является крайне затруднительным, поэтому при создании материалов с улучшенными поверхностными и объемными свойствами наиболее предпочтительным и удобным методом является постобработка углеродных нанотрубок с целью модификации боковых и концевых участков УНТ. Наиболее эффективной в этом случае является химическая функционализация, которая подразумевает ковалентное химическое присоединение к нанотрубкам функциональных групп, обеспечивающих необходимые свойства.

Окисление УНТ с помощью различных окислителей является как отдельным способом функционализации, так и разновидностью префункционализации перед вторичными превращениями или модифицированием поверхности УНТ [4]. Однако, ковалентное присоединение тех или иных групп к поверхности УНТ может привести как к улучшению, так и к ухудшению полезных свойств исходного материала. В связи с этим, работы, направленные на изучение свойств функционализированных УНТ являются весьма актуальными.

Целью настоящей работы являлось разработка технологии окислительной функционализации УНТ и исследование их физико-химических свойств.

В представленной работе в качестве исходного материала были использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ). Процесс функционализации осуществляли путем жидкофазного окисления двумя способами: в азотной кислоте (67 мас.%) и смеси азотной и серной кислот (96 мас.%) с объемным соотношением 1:2. Образцам были присвоены шифры МУНТ-I и МУНТ-II, соответственно. Процесс окисления проводили при 120 °С в течение 1 часа.

В таблице 1 приведены результаты измерения удельного электрического сопротивления исходного образца МУНТ до и после жидкофазного окисления.

Таблица 1. Значения удельного электрического сопротивления УНТ до и после окисления

№	Образец	Удельное электрическое сопротивление при различной нагрузке, Ом·см	
		10 кг	200 кг
1	УНТ	0,15	0,07
2	МУНТ-I	0,29	0,11
3	МУНТ-II	0,30	0,10

Как видно, окисление поверхности УНТ приводит к увеличению их удельного сопротивления в два раза с 0,15 до 0,30 Ом·см. Вероятно, что в процессе окисления происходит нарушение целостности внешнего графенового слоев в структуре нанотрубок с привитием кислородсодержащих функциональных групп, что приводит к снижению электропроводности. Однако, измерения удельного сопротивления проводили на сухих образцах, состоящих из агломератов УНТ размером около 20 мкм. В случае с композитными образцами за счет сшивки функционализированных участков УНТ и формирования целостной системы данное явление должно отсутствовать.

Морфологию образцов МУНТ исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JSM 6510LV («JEOL», Япония) в ЦКП имени Д.И. Менделеева. На рис. 1 представлены результаты исследования.

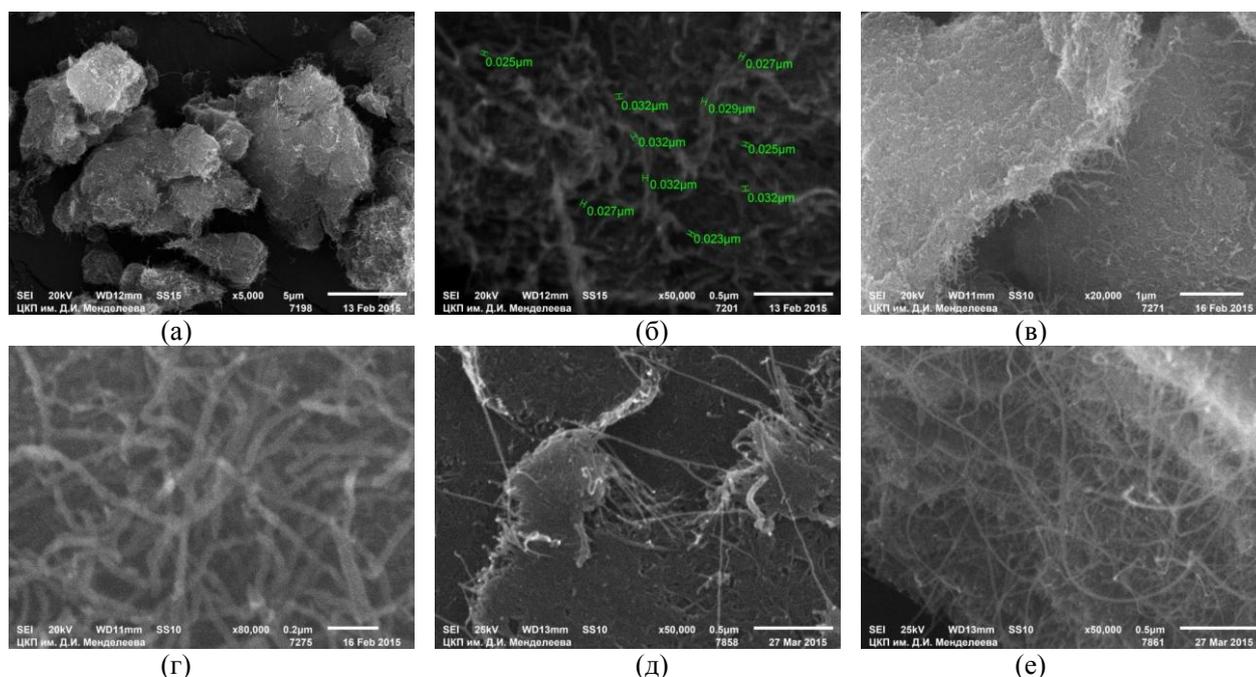


Рис. 1. Микрофотографии РЭМ образцов МУНТ: (а-б) – исходные МУНТ; (в-г) – образец МУНТ-I и (д-е) – МУНТ-II

Согласно данным РЭМ, процесс окисления приводит к разделению агломератов УНТ на отдельные нанотрубки. Из рис. 1 видно, что образцы МУНТ-I и МУНТ-II состоят из отдельных трубок, спутанных в «клубки», в отличие от исходных УНТ, на микрофотографиях которых тяжело выделить отдельные нанотрубки.

Степень функционализации УНТ оценивали качественно с помощью ИК-спектроскопии. На рис. 2 представлены ИК-спектры полученных образцов.

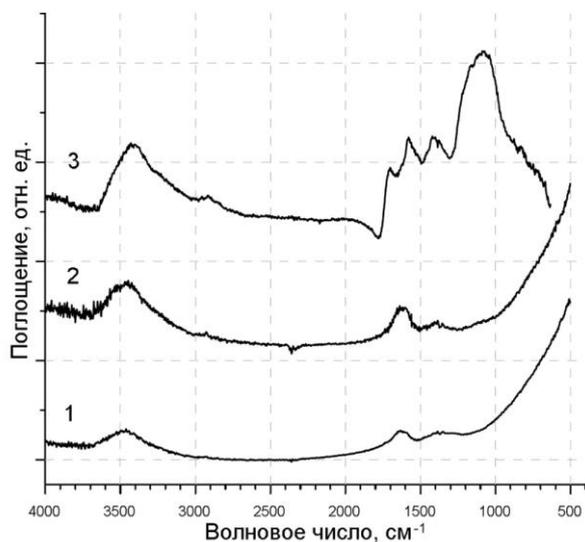


Рис. 2. ИК-спектры: 1 – исходные МУНТ, 2 – МУНТ-I, 3 – МУНТ-II.

Из ИК-спектров образцов МУНТ (рис. 2) видно, что использование азотной кислоты для окисления УНТ не сильно меняет внешний вид ИК – спектра по сравнению с исходными УНТ. Основным отличием является интенсивность линий в области 3500 см^{-1} и 1600 см^{-1} , что соответствует увеличению количества ОН-групп на поверхности УНТ после обработки

азотной кислотой. В отличие от этого, спектр образца МУНТ-II кроме интенсивного пика при 3500 см^{-1} , соответствующего наличию большого количества ОН-групп на поверхности УНТ, имеет серию интенсивных пиков в области $500\text{--}1800\text{ см}^{-1}$, свидетельствующих об образовании большого разнообразия кислородных групп на поверхности МУНТ. Существенно отличие внешнего вида ИК – спектра образца МУНТ-II от спектра образца МУНТ-I свидетельствует, что обработка УНТ смесью азотной и серной кислоты способствует более высокой степени функционализации поверхности УНТ, чем обработка только азотной кислотой.

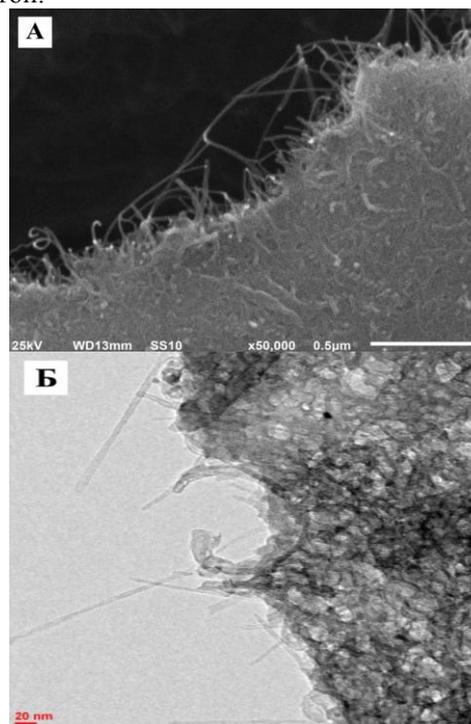


Рис. 3. Микрофотографии высушенной дисперсии из МУНТ-II: (а) РЭМ и (б) ПЭМ

Из результатов ПЭМ и РЭМ высушенной дисперсии из МУНТ-II (рис. 3) видно, что при сушке окисленных УНТ происходит сшивание их в плотный агломерат. При этом на внешней поверхности агломерата трудно выделить УНТ, но при подробном изучении его скола видно, что он состоит из хорошо различимых отдельных УНТ. На обеих микрофотографиях рис. 3 видно, что при сушке образца МУНТ-II формируются пленки, которые не могут быть агломератами из раствора. Это наблюдение, косвенно доказывает, что

дисперсии из ОУНТ сформированы из отдельных углеродных нанотрубок.

Результат получен при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014 – 2020 годы» по Соглашению № 14.574.21.00096 от 20 августа 2014 г. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57414X0096.

Морозов Александр Николаевич, к.х.н., главный специалист центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Крюков Александр Юрьевич, к.х.н., доцент кафедры физической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Колесников Артем Владимирович, к.т.н., старший научный сотрудник технопарка «Экохимбизнес-2000+» РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Десятов Андрей Викторович, д.т.н., профессор кафедры Промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Ovejero G., Sotelo J.L., Romero M.D. Multiwalled Carbon Nanotubes for Liquid-Phase Oxidation. Functionalization, Characterization, and Catalytic Activity // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45.P. 2206 – 2212.
2. X. Peng, S.S. Wong, Functional covalent chemistry of carbon nanotube surfaces // *Adv. Mater.* 2009. V.21. P.625–642.
3. T. Liu, I.Y. Phang, L. Shen, S.Y. Chow, W.D. Zhang, Morphology and mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes reinforced Nylon-6 composites // *Macromolecules.* 2004. V.37. P.7214–7222.
4. Mazov I., Kuznetsov V.L., Simonova I.A. Oxidation Behavior of Multiwall Carbon Nanotubes with Different Diameters and Morphology // *Applied Surface Science.* 2012. V. 258. P. 6272 – 6280.

Morozov Alexander Nikolaevich, Krjukov Alexander Yurievich, Kolesnikov Artem Vladimirovich, Desyatov Andrey Viktorovich*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: home2015@list.ru

FUNCTIONALIZATION OF CARBON NANOTUBES

Abstract

In present work process of multiwall carbon nanotubes functionalization via acid oxidation was investigated. Deeper functionalization was observed in case of use of sulfuric and nitric acids mixture as oxidation agent compared to single nitric acid. It was shown that during oxidative functionalization separation of carbon nanotubes agglomerates occurs.

Key words: carbon nanotubes, carbon nanotubes dispersion, carbon nanotubes oxidation

УДК 541.182:661.864/.866.1

А.Г. Васин, И.А. Белова*, А.В. Малова

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

125047, Москва, Миусская пл. д.9

* e-mail: irinabelova@yandex.ru**ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ УООН И ЕuООН**

В результате работы найдены значения плотностей частиц дисперсной фазы в гидрозолях оксигидроксидов иттрия и европия. На основе полученных данных было количественно оценено влияние молекул дисперсионной среды в поверхностных слоях частиц дисперсной фазы на плотность последних и занимаемый ими объем (эффективную объемную долю).

Ключевые слова: гидрозоли оксигидроксидов иттрия и европия, плотность дисперсной фазы, эффективная объемная доля, поверхностные слои.

Одной из особенностей гидрозолей является наличие поверхностных гидратированных слоев на частицах дисперсной фазы. Развитые гидратные слои могут существенно влиять на некоторые свойства частиц, например на их плотность. Поэтому в некоторых случаях, плотность частиц дисперсной фазы $\rho_{д.ф.}$ может резко отличаться от плотности вещества, из которого состоят частицы, $\rho_{MeOОН}$. Для определения последней использовали уравнение:

$$\rho_z = \rho_0 + \frac{\rho_{MeOОН} - \rho_0}{\rho_{MeOОН}} \cdot c \quad (1)$$

где ρ_0 – плотность дисперсионной среды, c – концентрация дисперсной фазы в гидрозоле (г/мл) [1,2].

Плотности золей определяли методом пикнометрии в небольшом диапазоне концентраций в виду некоторых особенностей исследуемых систем. Все измерения проводились при 25 °С. В качестве примера на рис.1 представлены результаты измерений плотности гидрозоля EuOОН.

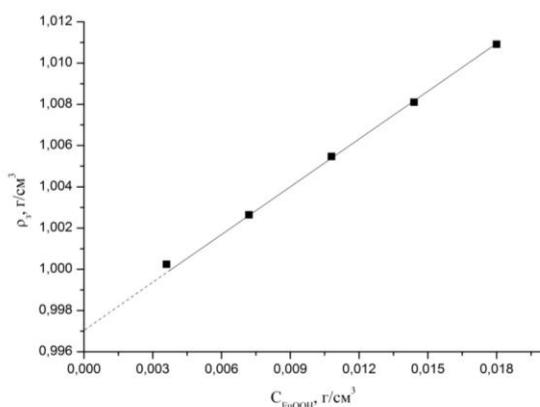


Рис. 1. Зависимость плотности золя оксигидроксида европия от концентрации вещества дисперсной фазы

Полученные зависимости достаточно точно описываются уравнением (1), а величина плотности дисперсионной среды совпадает с табличным. Найденные таким образом значения $\rho_{MeOОН}$ оказались равными 3,86 г/мл и 3,92 г/мл для УООН и EuOОН соответственно.

Для нахождения плотности дисперсной фазы (вместе со связанной дисперсионной средой) необходимо знать количество воды, входящее в состав поверхностных слоев. Для этого проводился термический анализ высококонцентрированных гелей, полученных из исходных гидрозолей путем упаривания дисперсионной среды на роторном испарителе фирмы ИКА НВ 10 basic при скорости вращения 240 об/мин и температуре 40 – 50 °С. Затем полученные гели нагревали и выдерживали при температуре 110 °С в течение 30 минут.

Считалось, что в таких условиях полностью удаляется дисперсионная среда, а молекулы воды, входящие в гель-слои, не испаряются. На рис.2, в качестве примера, показано изменение массы образца для геля УООН в зависимости от температуры. Тогда масса высушенных образцов принималась за эффективную массу дисперсной фазы (частиц вместе с гидратированными слоями) $m_{д.ф.(эф.)}$.

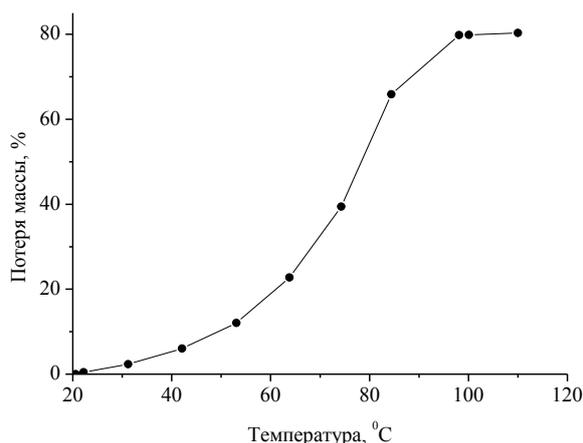


Рис. 2. Потеря массы образца геля оксигидроксида иттрия при его высушивании

Исходную массу образцов находили исходя из плотностей гелей $\rho_{геля}$. Данные значения определялись в откалиброванных по воде мерных цилиндрах весовым методом. На основе полученных величин определяли содержание основного компонента в геле $m_{MeOОН}$. Масса воды в

поверхностных оболочках $m_{H_2O}^*$ рассчитывалась по следующей формуле:

$$m_{H_2O}^* = m_{д.ф.(эф.)} - m_{MeOOH} \quad (2)$$

Полученные значения позволяют рассчитать величины плотностей дисперсной фазы для гидрозолей по уравнению:

$$\rho_{д.ф.} = \frac{m_{д.ф.(эф.)}}{V_{д.ф.(эф.)}} = \frac{m_{д.ф.(эф.)}}{V_{MeOOH} + V_{H_2O}^*} = \frac{m_{д.ф.(эф.)}}{\frac{m_{MeOOH}}{\rho_{MeOOH}} + \frac{m_{H_2O}^*}{\rho_0}} \quad (3)$$

Результаты проведенных расчетов для исследуемых гидрозолей представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты расчетов плотностей для исследуемых гидрозолей

Золь	ρ_{MeOOH} , г/мл	$\rho_{геля}$, г/мл	$\rho_{д.ф.}$, г/мл	потеря массы при высушивании, %
YOOH	3,860	1,056	1,290	79,60
EuOOH	3,920	1,057	1,500	89,53

Исходя из полученных величин плотностей, можно предположить наличие большого количества молекул дисперсионной среды в поверхностных слоях частиц. Такой подход объясняет невысокие значения плотностей золь при различных концентрациях. Основываясь на данных таблицы 1, можно количественно оценить вклад поверхностных гель-слоев на объемную долю дисперсной фазы в исследуемых системах по уравнению:

$$\rho_3 = \rho_{д.ф.} \cdot \varphi_{эф.} + \rho_0(1 - \varphi_{эф.}) \quad (4)$$

где $\varphi_{эф.}$ – эффективная объемная концентрация твердой фазы, складывающаяся из объемных долей самих частиц φ и поверхностных слоев $\varphi_{пов.сл.}$:

$$\varphi_{эф.} = \varphi + \varphi_{пов.сл.} \quad (5)$$

Выразив из уравнения (4) $\varphi_{эф.}$ и подставляя полученные ранее значения всех величин, были определены значения эффективной объемной доли для исследуемых гидрозолей. В таблице 2 показаны результаты расчетов $\varphi_{эф.}$ и φ .

Таблица 2. Результаты расчетов объемной и эффективной объемной доли частиц дисперсной фазы для гидрозолей

Золь	φ , об. %	$\varphi_{эф.}$, об. %
EuOOH	0.52	3.0
YOOH	0.29	2.86

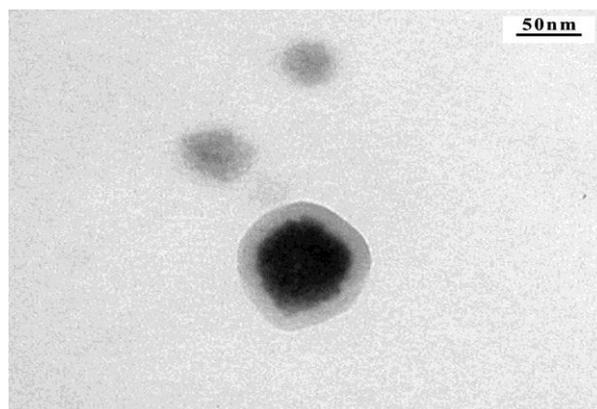


Рис. 3. Микрофотография части гидрозоля оксогидроксида иттрия

Сравнивая полученные результаты, можно утверждать, что наличие гидратированных слоев увеличивает объем, занимаемый одной частицей в несколько раз. Наличие поверхностных слоев также подтверждается на микрофотографиях (см. рис.3). Данный факт имеет весомое значение при описании реологического поведения данных систем, а также может иметь влияние на баланс сил межчастичных взаимодействий в гидрозолях.

Васин Андрей Германович, студент 4 курса факультета Химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Белова Ирина Александровна, к.х.н., доцент кафедры Коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Малова Анастасия Валериевна, аспирант кафедры Коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия Москва.

Литература

1. Назаров В.В. Влияние условий синтеза на некоторые свойства гидрозолей бемита / В.В. Назаров, Е.К. Валесян, Н.Г. Медведкова // Коллоид. журн. – 1998. – Т. 60. - № 3. – С. 395-400.
2. Гаврилова Н.Н. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей CeO_2-ZrO_2 . Дисс. ...канд. хим. наук. – М., 2009. – С. 194.

Vasin Andrey Germanovich, Belova Irina Alexandrovna, Malova Anastasia Valereevna*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*e-mail: irinabelova@yandex.ru

EFFECTS OF SURFACE LAYERS ON SOME PROPERTIES IN HYDROSOLOS YOOH AND EuOOH.

Abstract

The values of the disperse phase's densities in hydrosols YOOH and EuOOH were determined as a result of the work. The effect of surface layers both on the densities of solid phase and effective volume ratio were founded.

Key words: hydrosolos YOOH and EuOOH; density of disperse phase; effective volume fraction; surface layers.

УДК 621.357.7

А. В. Тележкина*, В. В. Кузнецов

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
125047, Миусская пл., 9; Москва, Россия

*Cianic-acid@yandex.ru

КОРРОЗИОННОСТОЙКОЕ ПОКРЫТИЕ СПЛАВОМ Co–Cr–W, ПОЛУЧЕННОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ ИЗ ВОДНООРГАНИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

В проделанной работе разработан состав электролита для нанесения коррозионностойкого покрытия сплавом Co–Cr–W электрохимическим способом, оптимизированы условия процесса электроосаждения исследуемого покрытия, определен элементный состав сплава, изучены коррозионные характеристики нанесенного покрытия.

Ключевые слова: коррозионностойкие сплавы, электроосаждения, хром, вольфрам, коррозионная стойкость, электролиты содержащие трехвалентный хром, водноорганические электролиты, ДМФА.

Электрохимические методы получения коррозионностойких сплавов, содержащих небольшие количества вольфрама и элемент группы железа, такие как Cr–Ni–W, Cr–Co–W, представляют интерес по причине высокой коррозионной стойкости образующихся покрытий. С другой стороны, получение таких материалов неэлектрохимическими методами весьма затруднено, из-за высоких температур плавления вольфрама и хрома (металлургический метод) и высоких затрат на энергию и вред окружающей среде (электролиз расплавов). Электролиты, содержащие соединения Cr(VI), мало подходят для этой цели: ввиду низкой растворимости вольфрамовой кислоты и выпадения ее в осадок в кислой среде, в данном случае включения вольфрама в состав катодных осадков весьма незначительны.

Более перспективными и экологически значительно более приемлемыми являются растворы на основе соединений трехвалентного хрома. Обычно электролиты «трехвалентного» хромирования содержат органические лиганды, такие как формиат или оксалат. Однако попытка применения таких составов на практике для электроосаждения сплавов, содержащих вольфрам, не увенчалась успехом: содержание вольфрама в образующихся осадках было крайне мало и не превышало 0.1 мас.%. По этой причине мы вынуждены были обратиться к водно-диметилформамидным растворам на основе хлорида хрома (III). Такие составы известны достаточно давно, при соблюдении ряда требований из них можно получить даже весьма толстые (до 800 мкм) слои хрома, в которых уверенно фиксировался вольфрам металлическом виде.

Раствор для электроосаждения сплава Co–Cr–W содержал следующие компоненты (моль/л): хлорид хрома(III) – 1.0, вольфрамат натрия – 0.05, хлорид кобальта – 0.01. Указанные соли растворялись в смеси диметилформамид:вода (1:1 по объему). рН растворов поддерживалось равным 1.2–1.6, температура – 45°C. Анодное и катодное пространство не разделены, для равномерного распределения покрытия по

поверхности катода и улучшения первичного распределения тока целесообразно применять защитные экраны из непроводящего материала. Анод – сетка платинированного титана, катоды – медь, низкоуглеродистая сталь, сталь с медным подслоем, платина, стеклоуглерод. При плотностях тока 0.25–0.30 А/см² на катоде происходило образования серых равномерных покрытий удовлетворительного качества. По данным рентгеновского микроанализа (при проведении исследований методом сканирующей электронной микроскопии) покрытия содержали (ат.%): Co – 94.5, Cr – 4.5, W – 1.0. Распределение элементов по поверхности электрода было равномерным. Как видно из данных о составе покрытия, кобальт осаждается преимущественно даже при небольших концентрациях его соли в растворе за счет более положительного потенциала. При увеличении содержания хлорида кобальта в растворе, используемом для электроосаждения, количество кобальта в осадках приближалось к 100%, что, как было выяснено в дальнейшем, приводило к существенному снижению их коррозионной стойкости и покрытиям неудовлетворительного качества (трещиноватые и легко отделяемые от основы).

Сравнивая эти результаты с полученными ранее для покрытий Cr–W, осажденных из аналогичных растворов, можно отметить большее количество вольфрама в осадках Co–Cr–W. Возможно, что это происходило благодаря процессу «индуцированного» осаждения вольфрама с металлом группы железа (кобальтом). Известно, что электролитические осадки Co–W, в принципе, могут содержать значительные количества вольфрама. Другим отличием покрытий Co–Cr–W от Cr–W является существенно меньшее количество углерода в них.

Анодное поведение покрытий Co–Cr–W было исследовано на Co–Cr–W/Pt-электродах (покрытие наносилось на поверхность платинового электрода, толщина приблизительно 2 мкм) в растворах хлорида натрия, соляной и серной кислот. Считали, что токи растворения платины пренебрежимо малы в исследованной области потенциалов. Поляризационные измерения были

проведены в потенциодинамическом режиме с малой скоростью развертки потенциала (0.167 мВ/с). Для всех исследованных коррозионных сред наблюдалась протяженная область потенциалов пассивного состояния (даже в средах, содержащих хлориды): растворения покрытия не наблюдалось вплоть до потенциала 1.0 В (с.в.э.). При достижении потенциала 1.2 В, (с.в.э.) наблюдалось растворение покрытия и выделение в коррозионную среду желтых соединений шестивалентного хрома, в данном случае наблюдается процесс избирательной коррозии по хрому. Токи полной пассивации составляли примерно 10^{-5} А/см².

Для оценки токов коррозии были построены диаграммы Эванса, ток коррозии определялся на основе экстраполяции тафелевских участков катодной и анодной кривых до их пересечения. Токи коррозии в условиях разомкнутой цепи составили $1.5 \cdot 10^{-6}$ А/см² для всех исследованных коррозионных сред.

Методом сканирующей электронной микроскопии исследовали морфологию покрытия, как видно из данных анализа, представленных на рис. 1 – в покрытии имеются поры, поэтому актуальной является задача нанесения беспористого покрытия.

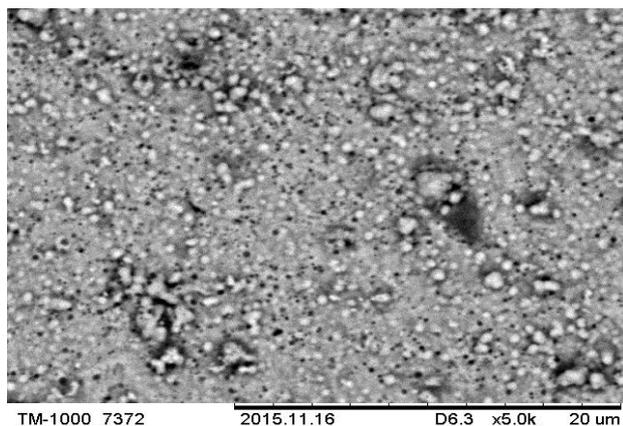


Рис. 1. СЭМ-изображение покрытия сплавом Co-Cr-W

Пористость исследуемого покрытия изучали на медных образцах. Равномерного распределения покрытия по поверхности образца добивались применением защитных экранов, по данным полученным на толщиномере, покрытие было равномерным на всей поверхности образца. Ввиду пористости покрытия целесообразно его нанесение на предварительно сформированный медный подслой, 5 мкм осаждено из пиррофосфатного электролита меднения и 10 мкм из серноокислого электролита, после было нанесено исследуемое покрытие Co-Cr-W толщиной 5 мкм. Как видно из зависимости бестокового потенциала от толщины покрытия в среде 0,1 М соляной кислоты, представленной на рис. 2, пористость выходит на постоянное

значение при достижении толщины покрытия ~1,5 мкм.

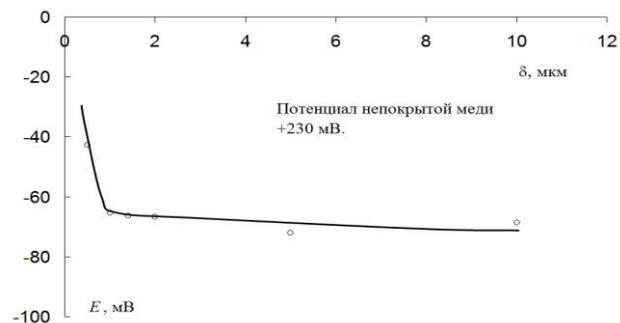


Рис. 2. Зависимость бестокового потенциала исследуемого покрытия от его толщины.

Исследована зависимость контактных токов от толщины покрытия, как видно из рис. 3, контактный ток уменьшается при увеличении толщины покрытия, поскольку перекрывается влияние основы и пористость, как указано выше выходит на постоянное значение.

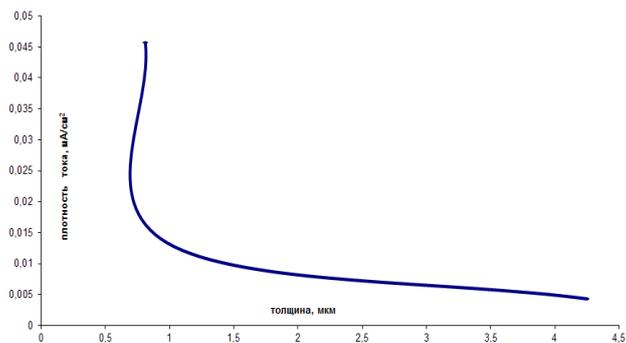


Рис. 3. Зависимость контактных токов от толщины покрытия.

Защитную способность исследуемого покрытия определяли методом ASS, при распылении 50 г/л раствора NaCl + CH₃COOH, pH=3,1. Появление очагов коррозии наблюдалось на 10 день коррозионных испытаний.

Состояние исследуемого покрытия после выдержки в течении 5 дней в среде 0.5 М серной и 1.0 М соляной кислот исследовали методом РФЭС. РФЭС-спектры поверхностных слоев регистрировались в специальной камере CLAM-100, установленной на Оже-микроскопе NB-100 (Vacuum Generators, Великобритания).

Для исследования количественного и качественного состава плёнок, формирующихся на поверхности металлических образцов, были проанализированы спектры C1s, O1s, N1s, Co2p, Cr2p, W4f электронов. Для разложения спектров на компоненты использовали программу UNIFIT9. Для РФЭС исследований использовали образцы прямоугольной формы размером 10x10мм².

Из данных анализа РФЭС можно сделать следующие выводы - в поверхностных слоях,

после выдержки в кислой среде не было обнаружено Со. Cr находится в виде оксидов и гидроксида, что подтверждается большим количеством оксидного и гидрооксидного

кислорода. W присутствует в виде WO_3 . Этими данными подтверждается коррозионная стойкость покрытия в агрессивных средах.

Тележкина Алина Валерьевна, аспирант кафедры ТНВиЭП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Кузнецов Виталий Владимирович, профессор кафедры ОНХ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Telezhkina Alina Valerievna, Kuznetsov Vitaliy Vladimirovich*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: Cianic-acid@yandex.ru

CORROSION RESISTANT COATING OF Co–Cr–W OBTAINED BY ELECTRODEPOSITION FROM AQUEOUS-ORGANIC BATH.

Abstract

In the work done the composition of the electrolyte for coating alloy Co–Cr–W by electrochemical method, the optimized conditions of the electrodeposition process of the studied coatings, determined the elemental composition of the alloy studied the corrosion characteristics of coatings.

Key words: corrosion resistant alloy, electrodeposition, chromium, tungsten, corrosion resistance, trivalent chromium baths, organo-aqueous bath, DMF.

УДК 544.72: 544.77: 545.881

Р.Х. Магжанов*, О.В. Яровая

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

125047, Москва, Миусская площадь 9

* e-mail: ruh087@rambler.ru

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЗОЛЕЙ V_2O_5

Получены данные об агрегативной устойчивости синтезированных золей V_2O_5 , в том числе значения электрокинетического потенциала, порога быстрой коагуляции в присутствии хлорида натрия, определен интервал величин pH, в котором золи сохраняют свою агрегативную устойчивость. Сделаны предположения о строении двойного электрического слоя. Показано, что добавление электролита к концентрированным золям приводит к формированию гелей.

Ключевые слова: V_2O_5 , агрегативная устойчивость, наночастицы.

На кафедре коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева была разработана методика синтеза агрегативно устойчивых водных дисперсий наночастиц (золей) оксида ванадия (V), предназначенных для получения каталитически активных мембран [1]. Одним из предлагаемых вариантов использования подобных мембран является проведение процесса окисления n-бутана в малеиновый ангидрид. Использование мембранного реактора позволяет повысить селективность и увеличить выход малеинового ангидрида по сравнению с процессом, проводимым в реакторе с неподвижным слоем катализатора [2]. Основная трудность в реализации подобного подхода заключается в отсутствии методик получения равномерного слоя катализатора на поверхности трубчатых мембран.

Предварительными экспериментами было установлено, что при приведении золей в контакт с трубчатыми микрофильтрационными керамическими мембранами на основе $\alpha-Al_2O_3$ на их поверхности формируется гелевый слой. Данная работа посвящена оценке агрегативной устойчивости синтезированных золей V_2O_5 , которые получали из метаванадата аммония путем добавления в него соляной кислоты и пептизацией образовавшегося V_2O_5 в водной среде [3].

Синтезированные золи представляли собой жидкости насыщенного красного цвета со слабой опалесценцией. Плотность золей, измеренная при 26 °С, составляла 0,996 г/см³, а вязкость – 1,194 мПа·с. Поскольку для V_2O_5 характерна достаточно большая растворимость в водных системах, то экспериментально определяли не только суммарную концентрацию дисперсий в пересчете на $[V_2O_5]$, но и концентрацию ванадат-ионов в дисперсионной среде. Для определения концентрации ванадат-ионов в дисперсионной среде ее предварительно отделяли методом ультрафильтрации. Для определения суммарной концентрации золя частицы дисперсионной фазы переводили в раствор добавлением 1 М серной кислоты в соотношении 1:1. Концентрацию ванадат-ионов определяли титриметрическим методом с использованием сульфата железа (II), в качестве индикатора

использовался дифениламин [4]. Было показано, что синтезированные золи с суммарной концентрацией 0,5-0,6% масс. в пересчете на $[V_2O_5]$ сохраняют свою агрегативную устойчивость в течение нескольких месяцев, несмотря на то, что содержание ванадат-ионов в дисперсионной среде достигает 0,2% масс.

Представляло интерес оценить агрегативную устойчивость полученных дисперсий, в том числе, с точки зрения возможности их дальнейшего практического применения. В качестве определяемых параметров был выбран интервал pH, в котором золи сохраняют свою агрегативную устойчивость, порог быстрой коагуляции (минимальная концентрация электролита, при которой наблюдается быстрая коагуляция), и значение электрокинетического потенциала наночастиц.

На основе анализа спектров поглощения золей с концентрациями от 0,012 до 0,240 % масс. был выбран диапазон концентраций, позволяющий оценивать агрегацию частиц оптическими методами. Для разбавления золя использовался раствор соляной кислоты с величиной pH, равной pH дисперсионной среды золя (3,3). Было установлено, что при измерениях оптической плотности при 550 нм система подчиняется закону Ламберта-Бугера-Бера при концентрациях золей до 0,1% масс.

Измерение электрокинетического потенциала на приборе Photocor Compact Z показало, что в диапазоне концентраций от 0,084 до 0,100% масс. частицы заряжены отрицательно, и электрокинетический потенциал, рассчитанный по уравнению Гельмгольца-Смолуховского, составляет 40 ± 1 мВ. Вероятно, отрицательный заряд наночастиц связан с адсорбцией ванадат-ионов на поверхности частиц. Значения электрокинетического потенциала могут быть использованы в данном случае только в качестве оценочных, поскольку согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1), дисперсионная фаза представлена нановолокнами длиной более 50 мкм и толщиной 5 – 10 нм. Более корректно использовать значение электрофоретической подвижности, которое составило $3,46 \cdot 10^{-8}$ м²/В·с.

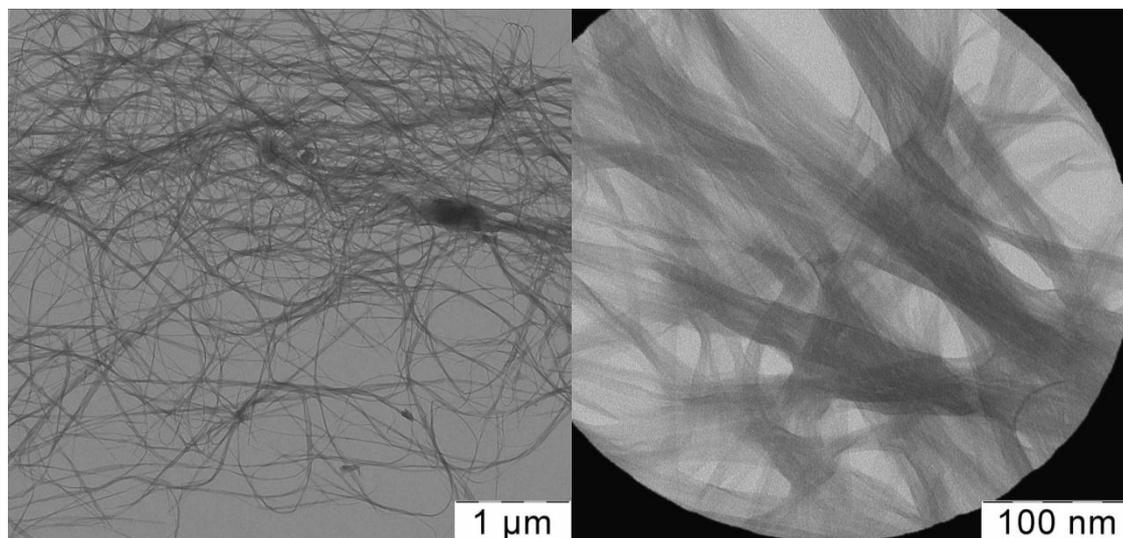


Рис. 1. Микрофотографии наночастиц V_2O_5 , полученные с помощью электронной просвечивающей микроскопии

Для оценки влияния индифферентного электролита был определен порог быстрой коагуляции в присутствии NaCl. Было показано, что золи чувствительны к добавкам электролита, значение порога быстрой коагуляции составило 6,62 ммоль/л (измерения проводили для золя с концентрацией 0,012% масс.).

Экспериментально было установлено, что образование осадка в золях наблюдается только в диапазоне концентраций от 0,012 до 0,12% масс. При повышении концентрации золя добавление электролита приводит к резкому повышению вязкости (формированию геля), при этом оптическая плотность дисперсии практически не изменяется. Вероятно, это связано с формированием пространственной структуры при агрегации нановолокон.

Интервал pH, в котором золи сохраняли свою агрегативную устойчивость, определяли турбодиметрическим методом. Было установлено, что при снижении pH дисперсионной среды добавлением соляной кислоты наблюдается агрегация частиц, тогда как увеличение значений pH в присутствии гидроксида натрия сопровождается

частичным растворением наночастиц. Таким образом, интервал pH, в котором золи сохраняли свою агрегативную устойчивость, оказался достаточно узким: от 3,0 до 4,2 pH, что подтверждает достаточно высокую чувствительность зольей к добавкам электролитов. Вероятно, это обусловлено высоким содержанием электролитов (в том числе ванадат-ионов) в дисперсионной среде – ионная сила которой составляла 22,7 моль/м³. Совокупность представленных результатов позволяет сделать предположение, что агрегативная устойчивость синтезированных зольей в основном определяется электростатическим фактором.

Важной особенностью является резкий рост вязкости системы при потере агрегативной устойчивости в концентрированных золях. В частности, при сушке золя на воздухе формируется практически бездефектная пленка из V_2O_5 (рис.2). Это позволило подобрать условия для формирования гелевого слоя заданной толщины на внешней поверхности трубчатых керамических мембран при приведении их в контакт с золем на фиксированное время.

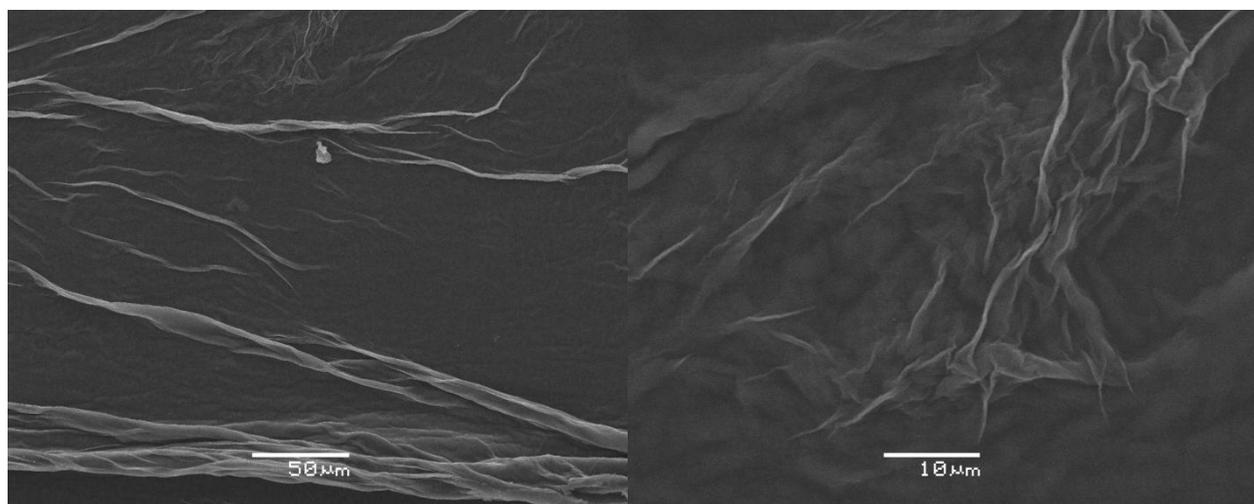


Рис. 2. Микрофотографии пленки золя V_2O_5

На рис. 3 приведены фотографии и микрофотографии нанесенного слоя, высушенного при комнатной температуре. Как видно из

микрофотографий, толщина слоя V_2O_5 составляет 10 - 20 мкм. В настоящий момент ведутся работы по подбору условий термообработки нанесенных слоев.

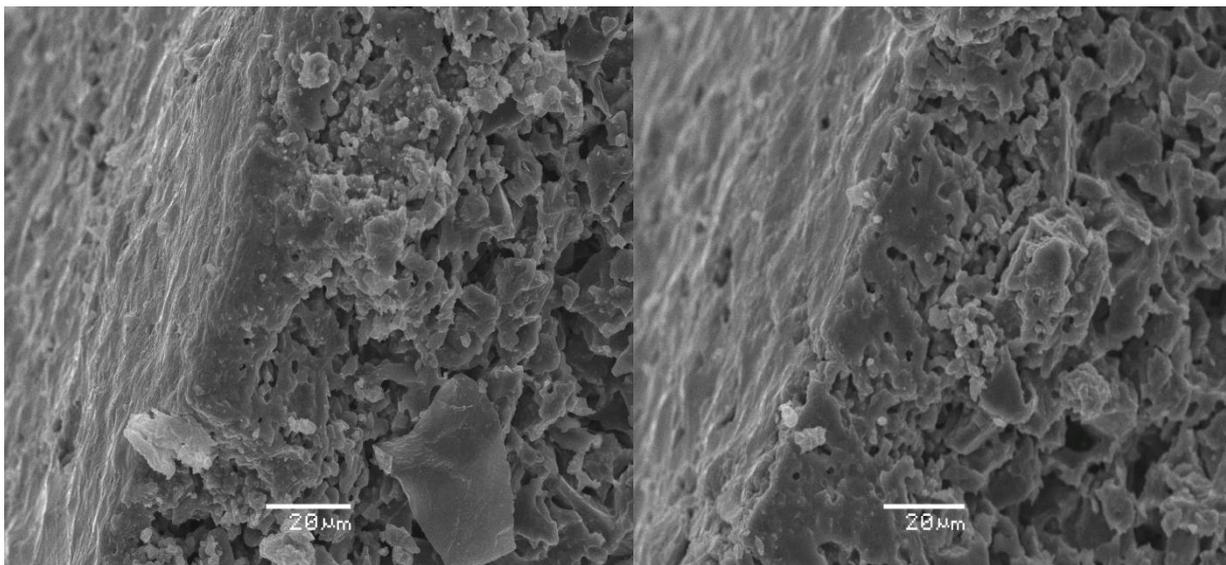


Рис. 3. Микрофотографии керамической трубчатой мембраны с нанесенным слоем наночастиц V_2O_5

Магжанов Рушан Халитович магистр 1 курса факультета Естественных наук РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Яровая Оксана Викторовна к.х.н., доцент кафедры коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Горевая Д.В., Магжанов Р.Х., Яровая О.В. Получение нанесенных слоев кислородсодержащих соединений ванадия. // Сборник материалов Российско-Швейцарского семинара «От фундаментальных исследований к коммерциализации научных идей». (Москва, 26-27 мая. 2016 г.). – Москва, 2016. – 88 с.
2. Zhongtao H., Hongbing J., Hongxia X., Lefu W. Oxidation of n-butane to maleic anhydride over an inorganic membrane reactor // Journal of Natural Gas Chemistry - A. – 2000. Vol. 9. - P. 223.
3. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти т. Т. 5; Пер. с нем./ Г. Брауэр, О. Глемзер, Г.Л. Грубэ, К. Густав и др. – М.: Мир, 1985. - 360 с.
4. Аналитическая химия ванадия. Серия: «Аналитическая химия элементов» / Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безруков И.Я. - М.: Наука, 1961. - 216 с.

Magzhanov Rushan Khalitovich, Yarovaya Oksana Victorovna*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: ruh087@rambler.ru

SOME PECULIAR PROPERTIES OF THE AGGREGATIVE STABILITY OF V_2O_5 SOLS

Abstract

During this work some information about aggregative stability of V_2O_5 soles were obtained. Also the values of ζ - potential, rapid coagulation threshold with sodium chloride added and the range of pH values where the soles stay aggregatively stable were calculated. It is shown that adding electrolyte to concentrated soles leads to gel formation.

Key words: V_2O_5 , aggregative stability, nanoparticles.

УДК 621.357.7

А. Ю. Рензьяев*, С. С. Кругликов, Н. Е. Некрасова, Г. Г. Левин

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

* e-mail: axelgr@inbox.ru

ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОГО СЛОЯ В ХУДОЖЕСТВЕННОЙ ГАЛЬВАНОПЛАСТИКЕ

В ходе работы практическим путем определен оптимальный состав электропроводного слоя, а также материала для изготовления формы. Выбор состава проводящего слоя основывался на замеренных данных электропроводности некоторых материалов, таких как: порошки графита, серебра и меди. Полученные данные о проводимости, а также химических свойствах приведенных реактивов, позволили добиться оптимального итогового результата.

Ключевые слова: выбор электропроводного слоя, полимеры для формования, адгезия порошков.

В гальванопластике уделяется большое внимание следующим видам работ: изготовлению форм; нанесению проводящего слоя (или разделительного); первичному электроосаждению металла (затяжке), скоростному наращиванию металла в основном электролите; механической обработке для удаления технологических припусков, наростов и излишков металлического осадка на отдельных участках покрытой формы; отделению форм от осадка.

Выбор формы

Выбор материала форм, конструирование и изготовление их являются наиболее ответственными стадиями в технологии гальванопластики. В зависимости от конфигурации изготавливаемых деталей формы делятся на постоянные и разрушаемые.

Постоянные формы применимы, как правило, для изделий простой конфигурации. Для получения деталей сложной формы чаще используются разрушаемые формы.

Материал для создания барельефа выбирался исходя из нескольких факторов:

1. Пластичность. Рельеф мастер -модели достаточно сложный, а значит пластичность резины играет важную роль – чтобы исключить повреждение формы при отделении от матрицы.
2. Химическая устойчивость. Так как форма будет погружена в электролит, то следует обеспечить условия, при которых резина не будет взаимодействовать со средой. Поэтому форма изготовлена из силикона, т.к. он химически инертен.
3. Холодное отверждение. Выбранная резина должна полимеризоваться при комнатной температуре, т.е. без воздействия повышенных температур. Данное условие необходимо для сохранности мастер-модели, т.к. она выполнена из пластилина и расплавится при высокой температуре.

Электропроводный слой

Перед проведением работ по выращиванию детали были рассмотрены несколько способов получения электропроводного слоя на поверхности формы: химическое осаждение (например, реакция серебряного зеркала), распыление из спреев с

проводящим лаком, натирание электропроводными порошками.

Химическое осаждение имеет достаточно сложный технологический процесс и ряд других ограничений. В частности, относительно высокую адгезию получаемого электропроводящего слоя к материалу формы и невозможность нанесения разделительного покрытия, что в совокупности заметно усложняет последующее безопасное извлечение готовой детали. Использование спреев оказалось затруднено в первую очередь по экономическим причинам ввиду высокой стоимости материалов, а также труднодоступностью необходимых составов.

По ряду описанных выше причин для осаждения металла в форму в данной работе был выбран метод нанесения проводящего слоя натиранием электропроводными порошками из-за своей доступности и достаточно широкого выбора компонентов. Натирание возможно произвести графитом, серебром (полученное химическим способом) и медью.

Для определения наиболее подходящего компонента были проведены замеры удельного сопротивления всех материалов. Данные эксперимента представлены в таблице 1.

Таблица 1. Удельное сопротивление различных электропроводящих порошков

Наименование порошка	Удельное сопротивление, Ом/см
Серебро (порошок, полученный химическим способом)	1,176
Порошок меди	8
Графит	100

Серебро имеет наилучшую проводимость из всех представленных порошков и, следовательно, самую высокую скорость затяжки формы, что позволяет значительно сэкономить время.

Порошок графита имеет очень высокое сопротивление, следовательно, низкую проводимость, что отрицательно сказывается на времени «зарастания» формы. Проблема частично

решается увеличением количества токоподводов, но такое усложнение оснастки формы негативно влияет на прочность всей конструкции, которая подвержена определенным нагрузкам в ходе эксперимента (перемещение по лаборатории, загрузка в емкость с электролитом и закрепление).

Таблица 2. Массы порошков, пошедших на создание электропроводного слоя

Наименование порошка	Масса для 14.5 дм ² , г	Масса для 1 дм ² , г
Серебро (порошок, полученный химическим способом)	2,5	0,172
Порошок меди	2,5	0,172
Графит	0,5	0,0344

Применение медного порошка оказалось затруднено по причине его химических свойств. Мелкодисперсная медь очень быстро окисляется на воздухе, что сказывается на токопроводящих характеристиках слоя – возрастает удельное сопротивление.

Основной инновационной составляющей проведенной работы стал тщательный подбор материала электропроводного слоя. Благодаря экспериментально полученным данным о проводимости некоторых материалов стало возможным выбрать оптимальный сразу по нескольким показателям состав. Выбор электропроводного слоя на основе порошка серебра

позволил в несколько раз сократить время проведения процесса, что положительно сказалось на экономической составляющей. Также, использование серебра сделало возможным значительно упростить конструкцию токоподводов, что отразилось на надежности конструкции.

В общем и целом, проведенная работа оставляет открытым вопрос ускорения процесса электроосаждения, решение которого может заключаться в применении реверсивного тока в сочетании с электролитами с различными выравнивающими и блескообразующими добавками. С теоретической точки зрения, использование реверсивного тока может повысить скорость осаждения металла, а также улучшить его распределение по форме.

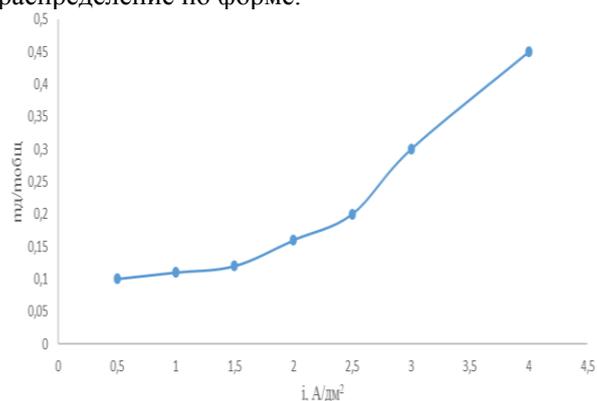


График зависимости массы дендритов к общей массе осадка от плотности тока

Рензяев Александр Юрьевич, аспирант кафедры Технологии электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Кругликов Сергей Сергеевич, д.х.н., профессор кафедры Технологии электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Некрасова Наталья Евгеньевна, к.т.н., доцент кафедры Физической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Левин Георгий Георгиевич, аспирант кафедры Технологии электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Кудрявцева О.В. Техническая гальванопластика. – СПб.: Политехника, 2010.
2. Шалкаускас М.И., Вашкялис А.Ю. Химическая металлизация пластмасс. – Л.: Химия, 1972. – 168 с. 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1977. – 168 с. – 3-е изд., Л.: Химия, Ленинград. отд-ие, 1985. – 145 с.
3. Садаков Г.А. Гальванопластика. – М.: Машиностроение, 2004.

*Renzyaev Alexandr Yurievich**, *Kruglikov Sergey Sergeevich*, *Nekrasova Natalia Evgenievna*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: axelgtr@inbox.ru

ADVANTAGES AND DISADVANTAGES OF DIFFERENT WAYS OF PRODUCING THE ELECTRICALLY CONDUCTIVE LAYER IN ELECTROFORMING

Abstract

Optimal composition the conductive layer, and the material for manufacturing a mold. Selection of the composition of the conductive layer was based on data a electrical conductivity of certain materials, were tested experiment ally such as graphite, silver and copper powders. The resulting on conductivity of the data, as well as on the chemical properties of the above reagents allowed to achieve an optimal final result.

Key words: selection of a conductive layer, for forming polymers, adhesion of powders.

УДК 544.7

Д. Е. Рошин*, Н. Н. Гаврилова**

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., д.9

* e-mail: roschin.d.e@mail.ru** e-mail: ngavrilova@muctr.ru

АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ГИДРОЗОЛЯ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ НИКЕЛЯ

В данной работе приведены результаты исследований агрегативной устойчивости гидрозолей $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ в присутствии растворов солей никеля: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, NiCl_2 , NiSO_4 . Было обнаружено, что в присутствии нитрата и хлорида никеля в области агрегативной устойчивости гидрозолей не наблюдается протекание коагуляции. Были определены пороги коагуляции гидрозолей в присутствии NiSO_4 при различных значениях pH и концентрациях дисперсной фазы. Установлено, что в присутствии сульфата никеля протекает быстрая коагуляция по нейтрализационному механизму.

Ключевые слова: коагуляция, агрегативная устойчивость, гидрозоли $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, золь-гель метод.

Катализаторы на основе твердых растворов $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ широко применяются в различных реакциях: углекислотной конверсии метана, гидродеоксигенизации биодизеля, паровом реформинге этанола, димеризации этилена и многих других. Одним из самых распространенных компонентов в таких каталитических системах является оксид никеля. Содержание оксида никеля в зависимости от каталитического процесса варьируется от 1 до 60 % [1-4].

Перспективным методом получения катализаторов как порошкообразных, так и нанесенных является золь-гель метод. Он основан на использовании золей – устойчивых дисперсий наночастиц. В настоящее время существуют разработанные методики синтеза концентрированных агрегативно устойчивых гидрозолей $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ [5,6], которые могут быть использованы как основа для получения каталитических композиций.

Одним из вариантов создания каталитической системы $\text{NiO-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ является введение в золи растворимых солей никеля. Важным условием получения высокодисперсного катализатора и равномерного распределения всех компонентов является сохранение агрегативной устойчивости гидрозолей. Поэтому изучение коагуляции золей в присутствии солей никеля является важной задачей.

В качестве солей никеля были использованы растворы $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, NiCl_2 и NiSO_4 . Гидрозоли $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ были получены пептизацией осадка, полученного осаждением из смеси растворов нитрата церия и оксинитрата циркония [5]. Исследование коагуляции проводилось с использованием спектрофотометра LEKI 552110UV. Измерение оптической плотности проводилось при длине волны, равной 500 нм. При данном значении отсутствовало поглощение и эффект рассеяния света. Измерения проводились в стеклянных кюветах толщиной 1 см. За критическую концентрацию электролита принималась концентрация, при которой значение оптической плотности не изменялось. Измерение pH

осуществлялось с использованием pH-метра HANNA 2211 со стеклянным электродом.

Перед исследованием влияния электролитов, была установлена область pH, в которой гидрозоли $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ сохраняют агрегативную устойчивость. Для этого была приготовлена серия образцов золей с различным значением pH дисперсионной среды. При этом концентрация золей во всех образцах была одинаковой и составляла 0,7 мас.% (определена термогравиметрически). Как показали проведенные исследования, в исследуемом диапазоне pH (от 0,5 до 3,5) оптическая плотность оставалась постоянной, что свидетельствует о неизменности размеров частиц во времени и агрегативной устойчивости гидрозолей.

Для установления влияния добавок растворов хлорида и нитрата никеля была приготовлена серия образцов гидрозолей с различным значением pH, в которые были добавлены растворы хлорида или нитрата никеля. Концентрация золей в исследуемых образцах составила 0,35 мас.%, концентрация вышеперечисленных солей 0,5 М. Измерения оптической плотности проводились в течение продолжительного времени (43 сут.). Полученные результаты приведены на рис. 1.

Как видно из представленных данных, в области pH от 0,5 до 2,5 оптическая плотность гидрозолей в присутствии хлорида или нитрата никеля практически не изменяется со временем, что говорит об отсутствии коагуляции в данных дисперсных системах. В области pH более 2,5 с течением времени (спустя 2 недели после начала эксперимента) наблюдается незначительный рост величины оптической плотности. Это свидетельствует о протекании медленной коагуляции. При этом в присутствии нитрата никеля спустя 25 дней наблюдается образование осадка. Интересно отметить, что увеличение концентрации добавляемого нитрата или хлорида никеля также не приводит к коагуляции частиц гидрозоля $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (в области pH агрегативной устойчивости).

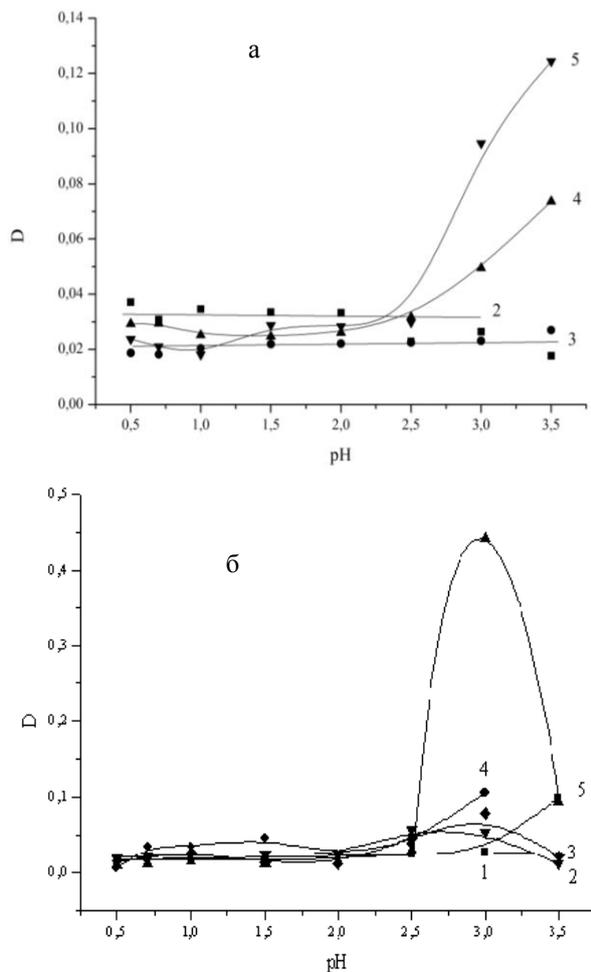


Рис. 1. Зависимости оптической плотности от pH гидрозолей CeO₂-ZrO₂ в присутствии солей никеля: хлорида никеля (а), нитрата никеля (б). Кривая 1 – 1 сутки, 2 – 7 суток, 3 – 17 суток, 4 – 25 суток, 5 – 43 суток

Исследование влияния добавок раствора NiSO₄ проводилось аналогичным образом. Однако было отмечено, что в присутствии сульфата никеля коагуляция происходит практически мгновенно. Для данного электролита были определены пороги быстрой коагуляции гидрозоля в зависимости от pH. Полученные результаты приведены на рис. 2.

Для определения механизма, по которому протекает коагуляция золь в присутствии сульфата никеля, были определены пороги быстрой коагуляции для гидрозолей с различной концентрацией дисперсной фазы. Значение pH для данной серии составляло 0,8. Результаты исследований приведены на рис. 2.

Как видно из представленных данных, зависимость $C_{кр} = f(C_{дисп. \text{ фаза}})$ представляет собой прямую с тангенсом угла наклона к оси, отличным от нуля, т.е. порог быстрой коагуляции прямо

пропорционален концентрации дисперсной фазы. Это свидетельствует о нейтрализационном механизме коагуляции. Это означает, что при введении сульфата никеля потенциалобразующие ионы нейтрализуются, что приводит к уменьшению потенциала диффузной части двойного электрического слоя.

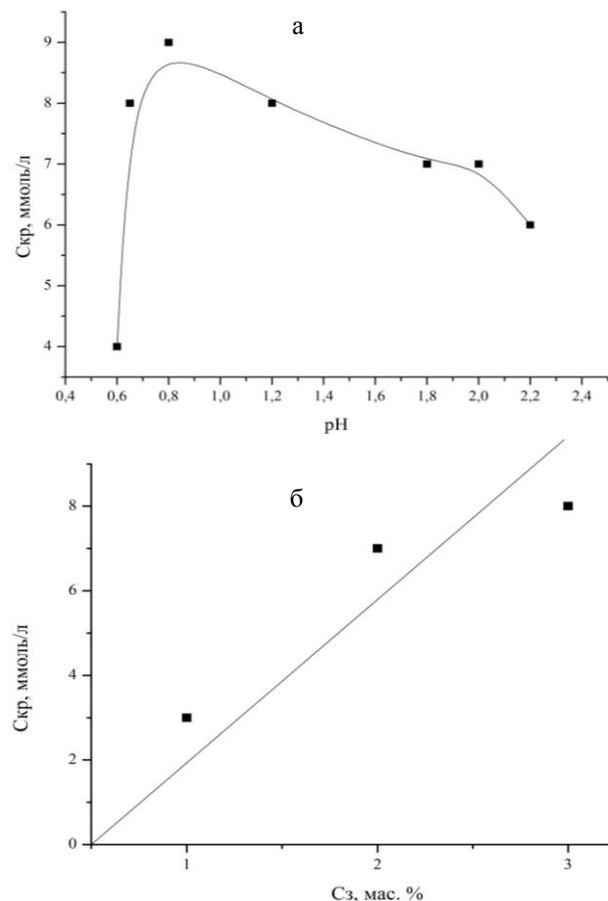


Рис.2 Зависимость критической концентрации электролита от pH (а) и концентрации дисперсной фазы (б).

Таким образом на основании проведенной работы было установлено, что гидрозоли CeO₂-ZrO₂ устойчивы по отношению к введению хлорида и нитрата никеля, что позволяет вводить добавки перечисленных солей в требуемом количестве при получении различных каталитических композиций. В присутствии сульфата никеля наблюдается быстрая коагуляция по нейтрализационному механизму. Количество вводимого электролита, не вызывающего коагуляции золь, зависит как от значения pH так и от концентрации дисперсной фазы.

Рошин Дмитрий Евгеньевич, студент 2 курса факультета Нефтегазохимии и полимерных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Гаврилова Наталья Николаевна, к.х.н, доцент кафедры коллоидной химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Chunlin Li, Yilu Fu, Guozhu Bian. CO₂ reforming of CH₄ over Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ prepared by hydrothermal synthesis Method // Journal of Natural Gas Chemistry – 2003. V. 12 p. 167 – 177.
2. В. О. Дундич, С. А. Хромова, Д. Ю. Ермаков, М. Ю. Лебедев, В. М. Новопашин, В. Г. Систер, А. И. Ямчук, В. А. Яковлев. Исследование никелевых катализаторов реакции гидродеоксигенизации биодизеля // Кинетика и катализ – 2010. № 5. с. 728–734.
3. D. Srinivas, C.V.V. Satyanarayana, H.S. Potdar, P. Ratnasamy. Structural studies on NiO-CeO₂-ZrO₂ catalysts for steam reforming of ethanol // Applied Catalysis – 2003. p. 323 – 334.
4. Jong Rack Sohn, Jong Soo Han, Hae Won Kim, and Young Il Pae. Preparation and Characterization of NiO/CeO₂-ZrO₂/WO₃ Catalyst for Ethylene Dimerization: Effect of CeO₂ Doping and WO₃ Modifying on Catalytic Activity // Bull. Korean Chem. Soc.- 2005. V. 26, p.755-762.
5. Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров. Синтез гидрозолей CeO₂-ZrO₂ методом пептизации при комнатной температуре // Коллоидный журнал – 2010. Т. 72, № 4, с. 465–472.
6. Н.Н. Гаврилова, В.В. Назаров. Синтез гидрозолей CeO₂-ZrO₂ с использованием пептизации при повышенной температуре // Коллоидный журнал. – 2010. Т.72, №6. с.748-754.

Roschin Dmitry Evgenyevich, Gavrilova Natalia Nickolaevna

D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.
E-mail: roschin.d.e@mail.ru, ngavrilova@muctr.ru

AGGREGATIVE STABILITY OF CeO₂-ZrO₂ HYDROSOL IN THE PRESENCE OF NICKEL SOLUTIONS

Abstract

The aggregative stability of CeO₂-ZrO₂ hydrosol in the presence of nickel solutions (Ni(NO₃)₂, NiCl₂, NiSO₄) was studied. It has been found that the rapid coagulation in the presence of nickel nitrate or chloride was not observed in the pH region of aggregate stability of hydrosols. Critical concentration of coagulation of hydrosols in the presence of NiSO₄ at different values pH and concentration of the dispersed phase were determined. Neutralization mechanism in the presence of NiSO₄ solution was established.

Keywords: coagulation, aggregative stability, hydrosol CeO₂-ZrO₂, sol-gel method

УДК 621.357.7

Г.Г. Левин*, С.С. Кругликов, Н.Е. Некрасова, К.Н. Смирнов, А.Ю. Рензяев, В.А. Кудряшов

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

125047, Миусская пл., 9; Москва, Россия

*egor-ivanoff@yandex.ru

ПРИМЕНЕНИЕ НИЗКОЧАСТОТНОГО РЕВЕРСИВНОГО ТОКА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ РАВНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОСАДКОВ МЕДИ В СЕРНОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Изучено влияние низкочастотного реверсивного тока на распределение медного осадка на поверхности катода в медном сернокислом электролите, с 3-х компонентной добавкой фирмы Surtec.

Ключевые слова: электроосаждение, меднение, рассеивающая способность, реверсивный ток.

Процесс электрохимического меднения широко применяется при изготовлении печатных плат. Электролиты меднения должны обладать не только высокой рассеивающей способностью, но также должны иметь положительную выравнивающую способность. В литературе [1,2] неоднократно высказывалось предположение, что для улучшения распределения толщины слоя осажденной меди, имеет смысл использовать реверс тока вместе с выравнивающими добавками.

В данной работе были проведены исследования в области количественной оценки влияния параметров низкочастотного реверсивного тока на равномерность макрораспределения медных осадков.

Методика эксперимента

При осаждении покрытий мы использовали промышленный электролит для металлизации сквозных отверстий печатных плат, следующего состава:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 200 г/л; H_2SO_4 – 60 г/л; Добавка SurTec 865 В (выравнивающая) – 0,4 мл/л; SurTec 865 С (носитель) – 2,0 мл/л; SurTec 865 А (блескообразователь) – 0,8 мл/л. Реализацию низкочастотного реверса мы делали с помощью отечественных источников тока.

Исследования проводились в стандартной ячейке Хулла с пятисекционным разборным катодом, рабочим объемом 267 мл, а также в ячейке Молера с пятисекционным разборным катодом, габаритные размеры катода 50мм*20мм, расстояние между катодом и перегородкой 4,25см. Источник тока – выпрямитель Б5-46, к которому подключался автоматический переключатель, с помощью которого осуществлялось изменение направления

тока. Длительность катодных импульсов составила $t_k=1\text{с}$, а анодных $t_a=0,28-0,77\text{с}$. Сила тока во время катодных и анодных импульсов была одинаковой. Значения отношения t_a/t_k изменялись от 1,3:1 до 3,5:1. Количество осажденной меди было определено с помощью взвешивания катодов (по порядку) до и после проведения эксперимента. Перемешивание электролита во время осаждения не проводилось. Измерения были сделаны при комнатной температуре.

Предварительную оценку характера влияния реверсивного тока на равномерность распределения медного осадка, делали на основе анализа измерений катодной и анодной поляризации. Катодные и анодные поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме, с помощью потенциостата Elins P8, при скорости развертки 2мВ/с. Измерения проводились в трехэлектродной ячейке без перемешивания раствора (кривая 1), но для изучения выравнивающей способности эксперимент повторили при перемешивании раствора магнитной мешалкой (кривая 2). Зависимость для электролита с добавками приведена на рис.1. Аналогичный комплекс экспериментов проводили с электролитом без добавок для определения диапазона катодных плотностей тока. Где еще не проявляются диффузионные ограничения для процесса разряда ионов меди. В данном случае эффект антивыравнивания не будет проявляться, из-за этого не будет ускоренного роста микронеровностей и губчатого осадка меди. Данная зависимость представлена на Рис. 2.

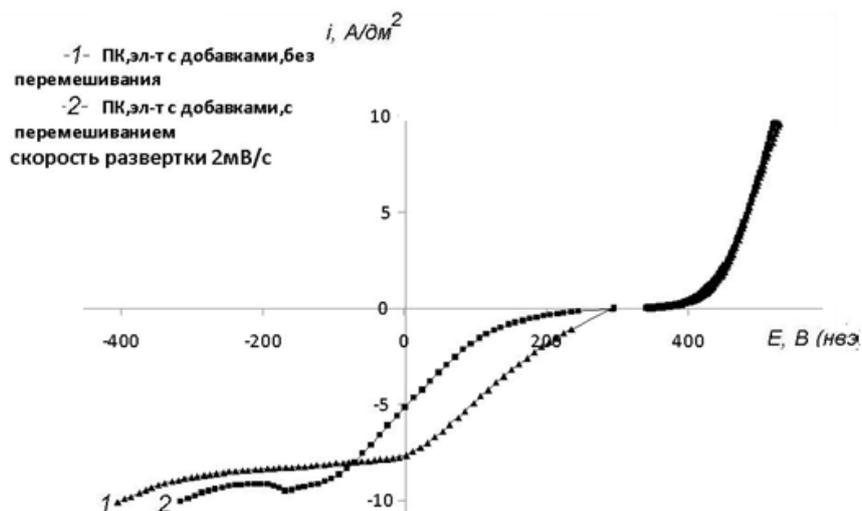


Рис. 1. Катодные и анодные поляризационные кривые для электролита с добавками: 1 – без перемешивания, 2 – с перемешиванием.

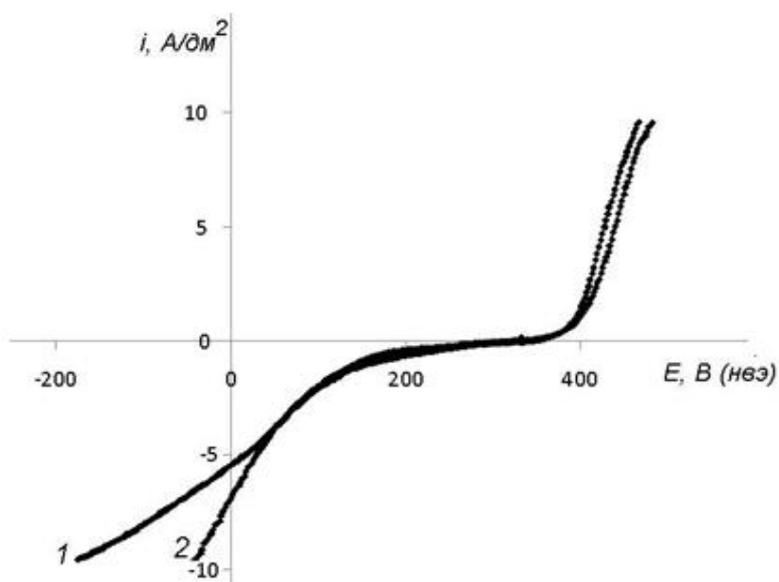


Рис. 2. Катодные и анодные поляризационные кривые для электролита меднения без добавок; 1-без перемешивания, 2- с перемешиванием

Экспериментальные данные и их обсуждение.

На рисунке 2 показаны катодные и анодные кривые для электролита без добавок, на рисунке 1 приведены кривые для электролита с добавками.

Результаты и их обсуждение

Верхняя граница значений катодной плотности тока в нашем случае составила примерно 4 A/dm^2 (для скорости развертки потенциала 2 мВ/с). В данном диапазоне не отмечается существенного влияния перемешивания на ход катодной поляризационной кривой, что говорит о том, что положительный и отрицательный эффекты выравнивания не наблюдаются. При увеличении плотности тока можно заметить расхождение катодных кривых для растворов с перемешиванием и без него, что указывает на наличие антивыравнивания, а в предельных случаях заметно даже образование дендритных (губчатых) осадков.

Существенное смещение кривой (рис.1) в сторону более отрицательных значений катодного потенциала в результате перемешивания раствора,

говорит о том, что электролит с добавками обладает положительной выравнивающей способностью в рабочем диапазоне плотностей тока. Также можно отметить действие добавок в области предельного диффузионного тока-добавки препятствуют образованию губчатого осадка на катоде с большой истинной поверхностью. При образовании такого осадка искажается форма соответствующего участка поляризационной кривой, для электролита без добавок. Эта область, для значений плотности тока выше $5-7 \text{ A/dm}^2$ на рис.1, где наблюдается дальнейший подъем кривых вместо площадки предельного тока.

Чтобы определить степень равномерности распределения медных осадков проводились измерения привеса на ячейке Хулла и на щелевой ячейке. В результате проведенных экспериментов было отмечено: без реверса тока масса привеса на первой (ближней) секции катода значительно превышает суммарную массу осадков на остальных катодах при всех исследуемых плотностях тока.

Низкочастотный реверс тока не позволяет обеспечить равномерное медное покрытие на пятисекционном катоде щелевой ячейки и ячейки Хулла. Это происходит из-за геометрических размеров ячеек и крайне неравномерного первичного распределения. Число Вагнера в данном случае значительно меньше единицы, а вторичное распределение приближается к первичному.

Выводы

В ходе проведения эксперимента обнаружено качественное согласие экспериментальных данных и

теоретических, прогнозируемых авторами в [2]. Значения выхода по току в некоторых диаграммах превышают 100%, это обусловлено присутствием ионов одновалентной меди в растворе, в результате обратной химической реакции. Этого возможно избежать используя сверхнизкочастотный реверс (время катодного импульса увеличить до 50-250с, сохранив соотношение между катодным и анодным импульсом).

*Левин Георгий Георгиевич**, аспирант кафедры ТНВиЭП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Кругликов Сергей Сергеевич, профессор кафедры ТНВиЭП, д.х.н. РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Некрасова Наталья Евгеньевна, доцент кафедры Физической химии, к.т.н. РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Смирнов Кирилл Николаевич, доцент кафедры ТНВиЭП, к.т.н. РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Рензьяев Александр Юрьевич, аспирант кафедры ТНВиЭП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Кудряшов Виталий Александрович, студент-дипломник кафедры ТНВиЭП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Кругликов С.С., Ярлыков М.М., Юрчук Т.Е. Влияние реверсивного тока на рассеивающую способность электролита меднения. // Электрохимия. 1991., Т.27, № 3, С.298-300.
2. Кругликов С.С., Некрасова Н.Е. Прогнозирование влияния реверса тока на распределение металла на катодной поверхности. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015, Т.23, #1, С.34-38.

*egor-ivanoff@yandex.ru

ELECTRODEPOSITION OF COPPER USING PR LOW-FREQUENCY CURRENT EFFECT FOR THE INCREASING DISTRIBUTION OF COPPER ON THE CATHODE SURFACE.

Abstract

The effect of the PR low frequency current on the copper distribution on the cathode surface was investigated/For this process was used copper plating electrolyte: CuSO₄; H₂SO₄; Surttec A,B,C.

Key words: electrodeposition, copper plating, throwing power, pulse reverse plating.

УДК 546.776

Ю. В. Румянцева*, Н. Н. Гаврилова**

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

* e-mail: julyrmnev@gmail.com

**e-mail: ngavrilova@muctr.ru

ПОЛУЧЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ТРИОКСИДА МОЛИБДЕНА ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ РАСТВОРА МОЛИБДАТА КАЛИЯ

Синтезированы порошки триоксида молибдена осаждением из раствора молибдата калия. Фазовый состав и морфология частиц были изучены с использованием сканирующей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Показано, что осаждение при различных температурах приводит к образованию частиц MoO_3 различных модификаций: супрамолекулярной, орторомбической и гексагональной.

Ключевые слова: триоксид молибдена; осаждение из растворов

Триоксид молибдена широко используется при получении различных катализаторов, сенсоров, керамики, пигментов и глазури [1]. В последние годы особый интерес привлекают электрохромные покрытия (дисплеи, зеркала и окна), одним из компонентов которых является триоксид молибдена [2]. Основные свойства материалов на основе MoO_3 (оптические, прочностные, электроповерхностные и др.) во многом определяются свойствами MoO_3 . Известно, что существуют различные полиморфные модификации MoO_3 , получение которых можно осуществить методом осаждения из растворов [3-5].

Данная работа посвящена получению триоксида молибдена осаждением из раствора молибдата калия и изучению влияния температуры на морфологию и фазовый состав полученных частиц.

В качестве источника молибдена была выбрана водорастворимая соль – молибдат калия, х.ч. Для осаждения MoO_3 была использована азотная кислота HNO_3 , х.ч., т. к. побочный продукт – нитрат калия можно легко отделить от осадка промыванием. Триоксид молибдена осаждали из раствора молибдата калия (концентрация 0,1 М) при интенсивном перемешивании в интервале температур 20–70 °С. Полученный осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера и промывали дистиллированной водой с целью удаления электролита.

Морфологию осадков MoO_3 изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (CAMSCAN S2 и JSM6510LV JEOL). Фазовый состав определяли на основании анализа спектров комбинационного рассеяния (КР) света, полученных с использованием спектрофотометрического комплекса Ocean Optics. Идентификацию фаз производили на основании характеристических

полос комбинационного рассеяния представленных в работе [5].

Ниже представлены результаты исследований морфологии и фазового состава порошков, полученных осаждением при различных температурах. На рисунке 1, а представлена микрофотография осадка MoO_3 , полученного при 20 °С. Частицы имеют неправильную форму, а их размеры составляют от 2 до 10 мкм. Для определения фазового состава частиц полученные порошки исследовали с помощью спектров КР. Полосы при 959, 893, 374 cm^{-1} (рис. 1, б) соответствуют супрамолекулярной модификации MoO_3 [6].

При повышении температуры до 30 °С наблюдается изменение формы частиц – частицы MoO_3 принимают стержнеобразную форму (рис. 1, в). Длина стержней составляет от 1,5 до 5 мкм, а их толщина - 0,15 мкм. На спектрах КР (рис. 1, г) наблюдаются полосы при 997, 824, 668, 382, 340 и 991 cm^{-1} , которые соответствуют орторомбической модификации MoO_3 [6].

Интересно отметить, что при температуре 40 и 50 °С осаждения триоксида молибдена не наблюдалось. На данный момент в литературе объяснение этого явления не найдены.

Микрофотография частиц MoO_3 , выделенных при 60 °С, представлены на рис. 1, д. Как видно из этого рисунка, осадок представляет собой агломераты, состоящие из гексагональных стержней, длина которых не превышает 3 мкм. Анализ спектров КР показал (рис. 1, е) наличие в исследуемом осадке гексагональной модификации MoO_3 [6].

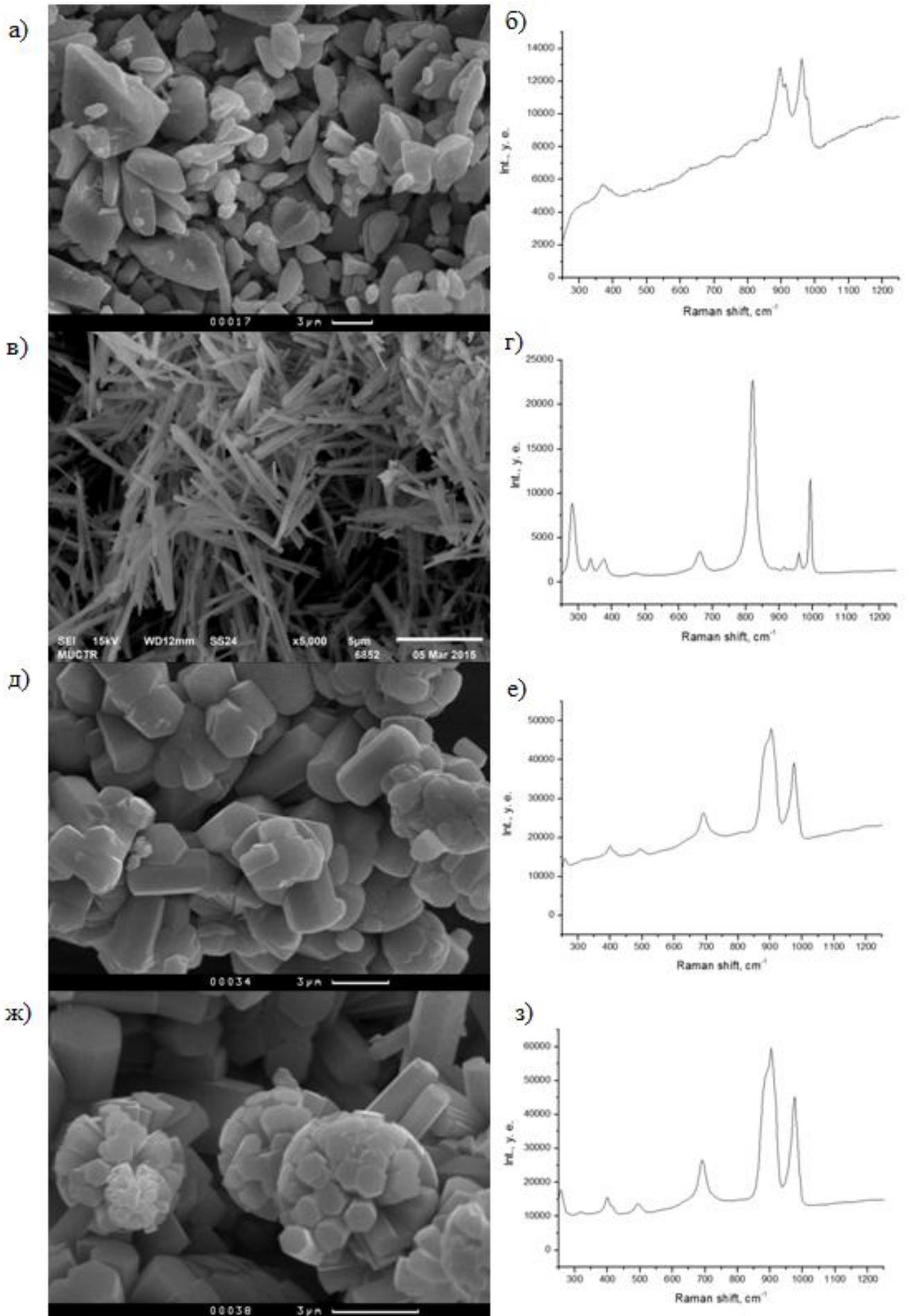


Рис. 1. Микрофотографии частиц MoO₃, полученных при: а) 20°C; в) 30°C; д) 60°C; ж) 80°C. Спектры КР MoO₃, полученного при температурах: б) 20°C; г) 30°C; е) 60°C; з) 80°C

На рис. 1, ж представлена микрофотография осадка, полученного при 80 °С. Наблюдается агломерация гексагональных стержней h-MoO₃ в «ежи». При этом гексагональные стержни отличаются более выраженной огранкой и однородностью геометрических параметров, по сравнению с частицами, полученными при более низких температурах (60–70 °С). Размер агломератов не превышает 6 мкм. Спектры КР для данного образца представлены на рис. 1, з. Полосы при 976, 901, 691, 494, 400 и 256 см⁻¹ соответствуют гексагональной модификации MoO₃ [6].

Таким образом, осаждение триоксида молибдена из раствора молибдата калия в кислой среде при

различных температурах позволяет получать частицы MoO₃ различной формы, размера и фазового состава. Осаждение при 20 °С приводит к образованию частиц неправильной формы, фазовый состав которых соответствует супрамолекулярной модификации. Увеличение температуры синтеза до 30 °С сопровождается образованием стержнеобразных частиц орторомбической модификации. Осаждение при более высоких температурах (60–80 °С) приводит к образованию гексагональных стержней h-MoO₃, которые агломерируют в «ежи». Данные закономерности могут быть полезны при получении различных материалов на основе MoO₃.

Румянцева Юлия Васильевна студент 1 курса магистратуры факультета естественных наук РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Гаврилова Наталья Николаевна к. х. н., доцент кафедры коллоидной химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Симагина В. И., Милова Л. П., Пармон В. Н. Молибден и вольфрам в промышленных катализаторах // Катализ в промышленности. - 2009. - №4. - с. 6-12.
2. Замятин О. А. Получение и исследование оптических свойств стекол систем TeO₂-MoO₃ и TeO₂-MoO₃-V₂O₅: автореф. дис. канд. хим. наук. – Нижний Новгород, 2013. – с. 26.
3. Троицкая И. Б. Получение нанокристаллов α-MoO₃ и h-MoO₃ методом химического осаждения [Электронный ресурс] // Конф. Федоровская сессия, - Санкт-Петербург. - 2008. URL: <http://www.minsoc.ru/FilesBase/2008-2-101-0.pdf> (дата обращения: 05.06.2014).
4. Лебухова Н.В., Макаревич К.С., Чигрин П.Г., Карпович Н.Ф. Морфология нанопластин MoO₃, полученных при пиролизе различных органических комплексов молибдена // Российские нанотехнологии. -2010. №11–12, Т 5. – с. 44-47.
5. Lunk H-J. «Hexagonal Molybdenum Trioxide» – Known for 100 Years and Still a Fount of New Discoveries // Inorganic Chemistry. - 2010. - 49. - p. 9400-9408.

Rumiantceva Yuliya Vasilyevna, Gavrilova Natalia Nikolaevna

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: julyrmncv@gmail.com

**e-mail: ngavrilova@muctr.ru

SYNTHESIS OF MoO₃ POLYMORPHOUS MODIFICATIONS BY PRECIPITATION FROM POTASSIUM MOLYBDATE SOLUTION

Abstract

Powders of MoO₃ were synthesized by precipitation from potassium molybdate solution. Phase composition and morphology of MoO₃-particles were studied by scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. It was shown that precipitation at the different temperatures causes formation of different MoO₃-modifications: supramolecular, orthorhombic, hexagonal.

Key words: molybdenum trioxide; precipitation

УДК 546.185:541.18

Е.В. Цыгановкина*¹, М.А. Орлов²¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, дом 9²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
119991, Москва, Ленинский проспект, 31* e-mail: cyganovkina_zhenka@mail.ru**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КАРБОНАТЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ**

В ходе синтеза композиционных материалов (КМ) на основе карбонат замещенного гидроксиапатита кальция (КГА) из водных растворов разработан метод направленного синтеза биосовместимых материалов. Проведена оценка влияния ионов карбоната на характеристики ГА с использованием методов физико-химического анализа (химического, РФА, ИКС, ТДГ, СЭМ, ПЭМ) проведена оценка влияния условий синтеза и состава КМ на размеры и морфологию кристаллов ГА. В условиях *in vitro* определена растворимость ГА-КМ и проанализированы возможные последствия взаимодействия карбоната и КМ с нативными тканями.

Ключевые слова: карбонатгидроксиапатит, композиционные материалы, кость, фосфаты кальция, растворимость

Проблема создания новых перспективных материалов для тканевой инженерии особенно актуальна в последнее время, поскольку население мира стремительно стареет, а большинство проблем со здоровьем проявляются у человека на рубеже 60-летнего возраста [1]. На сегодняшний момент наиболее распространенными биоматериалами являются различные фосфаты кальция, к главным из которых относятся апатиты кальция $\text{Ca}_{10}(\text{ZrO}_4)_x\text{X}_2(\text{ZrO}_4)$ – 1-3-валентные анионы PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , SiO_4^{2-} и др.; X – 1-2-валентные анионы F^- , Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} и др.) и композиты на их основе [2]. Способность к замещению в анионной и катионной подрешетках апатитов и происходящая из этого изменчивость структурных характеристик и физико-химических свойств является объектом многочисленных исследований. Таким образом, целью настоящей работы является синтез и изучение свойств карбонатзамещенных ГА. Карбонат-ион – один из ионов, содержащихся в кости в наибольшем

количестве (от 2,3 % до 8 % в зависимости от возраста кости) [3].

Синтез композиционных материалов проводился осаждением из водного раствора в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – CaCO_3 – H_3PO_4 – H_2O при 37°C. Для анализа свойств полученных КМ были использованы методы физико-химического анализа и измерение растворимости ГА, входящего в состав КМ.

На основании РФА показано, что образуются композиты на основе ГА и карбоната кальция с размерами кристаллов, приведенными в таблице 1. Показано, что с увеличением содержания карбоната кальция, размеры кристаллов уменьшаются (рис.1).

Результаты РФА КГА свидетельствуют об образовании в процессе синтеза стехиометрического ГА гексагональной сингонии. Рассчитанные параметры элементарной ячейки ГА близки к значениям для эталонного стехиометрического ГА (по данным JCPDS № 9-432: $a = 9,418 \text{ \AA}$; $c = 6,881 \text{ \AA}$).

Таблица 1. Размеры гексагональных нанокристаллов ГА параллельно (C_{\parallel}) и перпендикулярно (C_{\perp}) оси C композитов ГА + CaCO_3 (0,1/ 0,5/ 1/ 2/ 5 вес. %) синтезированных в термостате

№ п/п	Содерж. CaCO_3 в КМ, масс. %	Состав композита	Параметры элементарной ячейки		Параметры блока Коши		Среднеквадратичная микродеформация Гаусса	
			a, Å	c, Å	C_{\parallel} , нм	C_{\perp} , нм	C_{\parallel} , %	C_{\perp} , %
1	0,1	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,9}(\text{CO}_3)_{0,1}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	9,4051	6,8809	26,7	13,5	0,361	0,655
2	0,5	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9,4042	6,8797	25,1	11,5	0,334	0,561
3	1	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{CO}_3)_1(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	9,4051	6,8805	24,3	12,0	0,366	0,651
4	2	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	9,4091	6,8774	23,1	11,6	0,409	0,802
5	5	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_1(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9,4089	6,8721	20,7	11,8	0,388	0,970

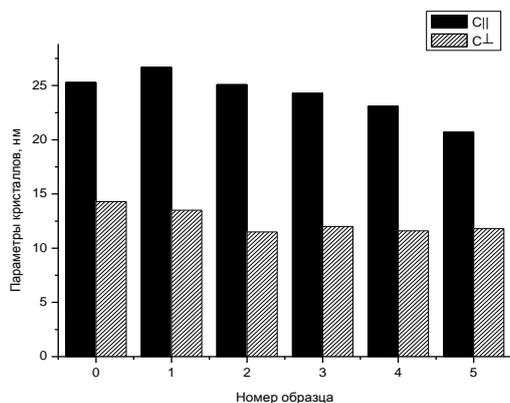


Рис. 1. Размеры гексагональных нанокристаллов ГА параллельно ($C||$) и перпендикулярно ($C\perp$) оси C композитов чистого ГА(0), ГА + CaCO_3 (0,1/ 0,5/ 1/ 2/ 5 вес. %) синтезированных в термостате.

Измерение растворимости КМ показало, что с ростом содержания карбоната кальция, растворимость имеет тенденцию к увеличению (табл. 2, рис. 2).

Таблица 2. Растворимость по Ca^{2+} композитов ГА + CaCO_3 (0,1/ 0,5/ 1/ 2/ 5 вес. %) синтезированных в термостате

Состав образца	Растворимость по Ca^{2+} , [ммоль/л]
ГА-0,1% CaCO_3	0,060
ГА-0,5% CaCO_3	0,063
ГА-1% CaCO_3	0,066
ГА-2% CaCO_3	0,068
ГА-5% CaCO_3	0,069

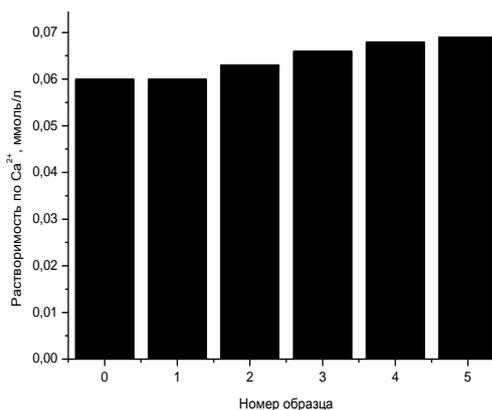


Рис. 2. Растворимость по Ca^{2+} композитов чистого ГА(0), ГА + CaCO_3 (0,1/ 0,5/ 1/ 2/ 5 вес. %) синтезированных в термостате.

Исследование растворимости свидетельствует о том, что во всех опытах независимо от концентрации CaCO_3 в исходных смесях после завершения реакции синтеза равновесные жидкие фазы содержат незначительное количество ионов $\text{Ca}^{2+} = 0.0002$ г-ион/л и $\text{PO}_4^{2-} = 0.00012$ г-ион/л. При выбранных условиях синтеза ионы кальция и фосфат-ионы практически полностью переходят в твердую фазу.

Цыгановкина Евгения Владимировна, студентка 1 курса магистратуры факультета Естественных наук РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Орлов Максим Андреевич, лаборант-исследователь, лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН, Россия, Москва.

Литература

1. Баринов С.М., Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // Успехи химии, 2010. – №79. – С. 15–32.
2. Данильченко С.Н. Структура и свойства фосфатов кальция с точки зрения биоминералогии и биоматериаловедения // Вісник СумДУ. Серія Фізика. Математика. 56 механіка, 2007. № 2. С. 103–110.
3. Филиппов Я.Ю., Климашина Е.С., Путляев, В.И. и др. Получение композиционных материалов на основе карбонатзамещенного гидроксипатита // Перспективные материалы, 2011. – Т.12. – С.224–231.

Tsyganovkina Evgenia Vladimirovna^{*1}, *Orlov Maxim Andreevich*²

¹D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

²N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

*e-mail: cyganovkina_zhenka@mail.ru

INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF A CARBONATE SUBSTITUTED CALCIUM HYDROXYAPATITE

Abstract

During the synthesis of composite materials (CM) based on the carbonate-substituted calcium hydroxyapatite (CHA) from aqueous solutions developed a method for the directed synthesis of biocompatible materials. Evaluation of the effect of carbonate ions on the characteristics of HA with physico-chemical analysis methods (chemical, XRD, IR, TDG, SEM, TEM) assessed the influence of the synthesis conditions and the composition of the CM on the size and morphology of the HA crystals. In in vitro conditions defined the solubility HA-CM and analyzed the possible consequences of interaction between carbonate and CM to the native tissue.

Key words: carbonated hydroxyapatite, composite material, bone, calcium phosphate, solubility.

УДК 661.183.1:66.081.3:546.831

Ю.А. Полякова, М.А. Мячина*, Н. Н. Гаврилова

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

* e-mail: myachinamary@gmail.com

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ СОЗДАНИЯ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ ZrO_2 – УНТ

Углеродные нанотрубки были функционализированы методом жидкофазного окисления неорганическими кислотами. Для анализа результатов проведенной функционализации использовалась ИК - Фурье спектроскопия и просвечивающая электронная микроскопия. Показано, что жесткое окисление привело к появлению гидроксильных, карбоксильных и кетонных групп на поверхности УНТ. Были получены системы состава ZrO_2 -УНТ, содержание УНТ в которых составило 0,001 % масс.

Ключевые слова: композит диоксид циркония – УНТ; функционализация УНТ; водные дисперсии УНТ

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают набором уникальных свойств, включая высокую удельную поверхность, химическую и термическую стабильность. Такие свойства делают УНТ перспективным материалом для использования в различных областях науки и техники. Одним из применений УНТ является создание на их основе различных композиционных материалов, в том числе термостойких. Известно, что композиционные материалы на основе диоксида циркония и углеродных трубок обладают значительной термостойкостью [1]. Кроме того, материалы состава ZrO_2 -УНТ обладают высокой сорбционной емкостью по отношению ко многим неорганическим соединениям [2,3].

Однако в большинстве случаев содержание углеродных нанотрубок в таких композитах превышает значения 1 % мас., что в свою очередь сказывается на стоимости конечного продукта. Такое содержание обусловлено тем, что нанотрубки играют роль носителя для диоксида циркония. Если же структура композита будет задаваться структурой ZrO_2 , что возможно при его получении золь-гель методом, то количество УНТ можно значительно снизить. Введение даже малых количеств нанотрубок существенно скажется на свойствах композита, но стоимость такого материала будет не столь высока по сравнению с исходным ZrO_2 .

Целью данной работы являлось создание дисперсной системы состава ZrO_2 -УНТ с малым содержанием УНТ.

Основной проблемой, возникающей при введении УНТ в жидкую среду, является то, что нанотрубки склонны образовывать агрегаты, и их дисперсии не обладают агрегативной устойчивостью. Решением данной проблемы является функционализация, которая включает в себя очистку УНТ от катализатора и привитие на поверхности нанотрубок различных функциональных групп [4].

Для получения устойчивой дисперсии УНТ в водной среде необходимо, чтобы нанотрубки содержали на поверхности кислородсодержащие

функциональные группы, включая карбоксильные, карбонильные и гидроксильные.

Наиболее простым и эффективным методом функционализации УНТ является жидкофазное окисление неорганическими кислотами. В данной работе в качестве окисляющего агента использовалась смесь азотной и серной кислот. Проводилось два типа окисления: мягкое и жесткое, которые отличались концентрациями кислот, температурой и временем окисления.

При мягком окислении температура 60 °С поддерживалась в течение 6 часов, а при жестком - процесс проводился при температуре 90 °С в течение 8 часов. После окисления нанотрубки промывались дистиллированной водой до нейтрального значения рН промывной воды и помещались в сушильный шкаф на 24 часа.

Для качественного анализа функциональных групп, привитых к поверхности УНТ в результате окисления, была проведена ИК-Фурье спектроскопия в режиме поглощения; полученные спектры приведены на рис. 1.

Как видно из рис. 1 спектры образцов, полученных двумя методами окисления, отличаются. Расшифровка данных спектров с использованием значений характерных полос для различных кислородсодержащих групп показала, что в образце, подвергнутому мягкому окислению, присутствуют гидроксильные группы, а в образце после жесткого окисления помимо гидроксильных присутствуют также карбоксильные и кетонные группы. Таким образом, жесткое окисление приводит к более высокой степени функционализации.

На рис. 2 представлены микрофотографии исходных и окисленных углеродных нанотрубок, полученные с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Как видно из представленных микрофотографий, мягкое окисление позволяет очистить нанотрубки от частиц катализатора, который обычно находится во внутренней полости трубки, но не способствует удалению аморфного углерода с поверхности нанотрубок.

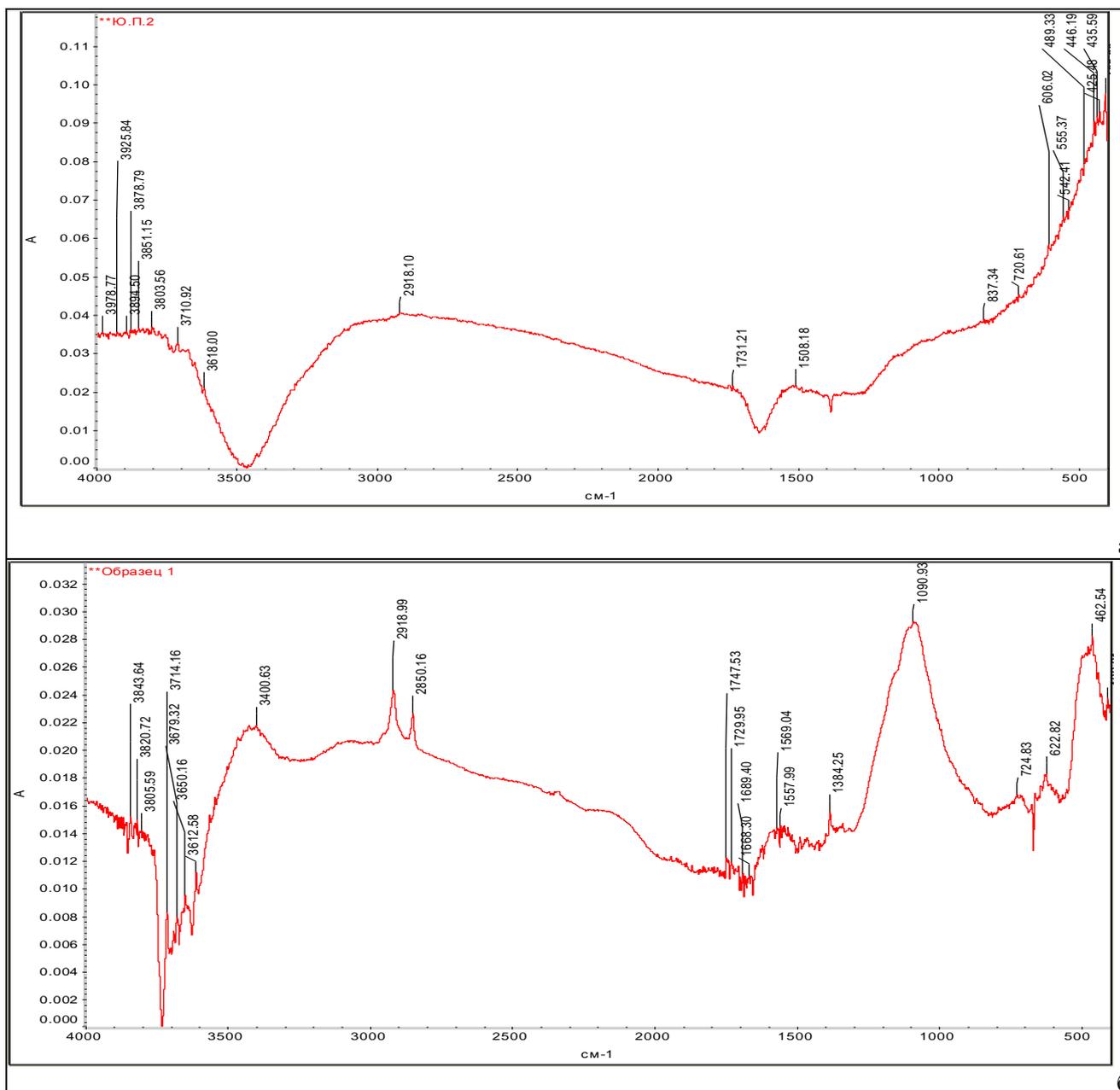


Рис.1. ИК – спектры функционализированных УНТ а) мягкое окисление, б) жесткое окисление

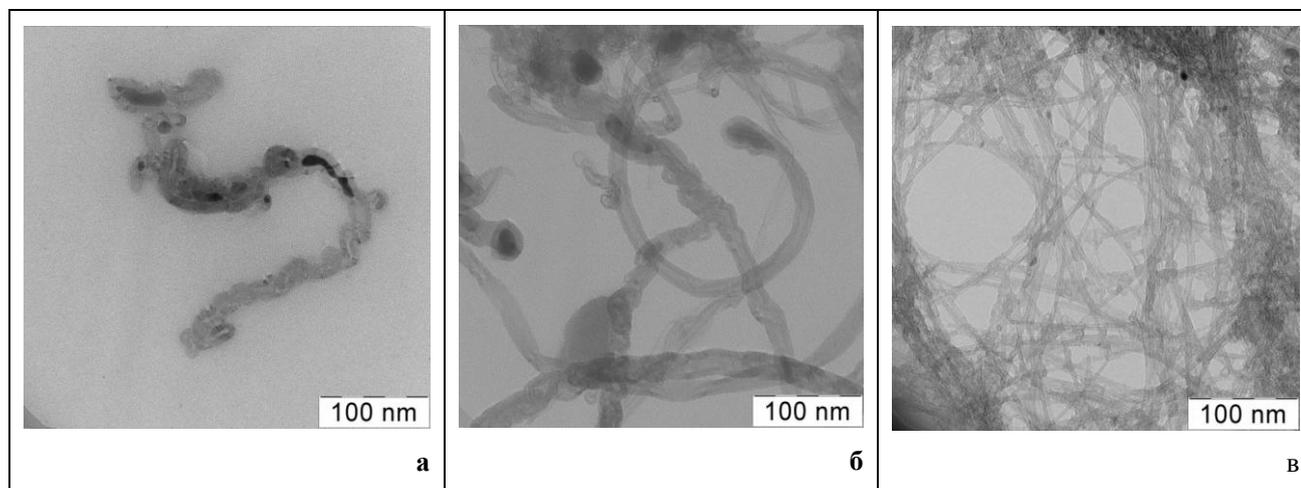


Рис.2. ПЭМ – изображение исходных (а) и окисленных УНТ по методике мягкого окисления (б), жесткого окисления (в)

После жесткого окисления средний диаметр УНТ составил около 4 нм, то есть практически в 4 раза меньше исходного, составляющего 27 нм. Данный факт может быть объяснен тем, что действие концентрированных кислот при высокой температуре в течение длительного времени приводит к удалению с поверхности значительного количества аморфного углерода.

Для создания дисперсии УНТ использовался образец, подвергшийся жесткому окислению. Концентрация в воде нанотрубок составила 1 г/л. Для диспергирования УНТ в систему был введен раствор ПАВ Triton X-100, концентрация которого составила 0,16 М, после чего была проведена

ультразвуковая обработка в течение 5 минут. После этого дисперсия УНТ вводилась в золь ZrO_2 концентрацией 16,3 % мас. (в пересчете на ZrO_2). В полученной системе содержание УНТ составило 0,001 % мас., а соотношение УНТ и диоксида циркония 1: 16 300 (по массе).

Таким образом, в дальнейшем возможно создание композиционных покрытий на основе ZrO_2 -УНТ золь-гель методом, обладающих высокой термостойкостью, а также композиционных сорбентов состава ZrO_2 -УНТ, характеризующихся значительной сорбционной емкостью по отношению к растворимым соединениям фосфора и мышьяка [2,3].

Полякова Юлия Андреевна, студентка IV курса кафедры химической технологии углеродных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Мячина Мария Андреевна, аспирант II года кафедры коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Гаврилова Наталья Николаевна, к.х.н. доцент кафедры коллоидной химии, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Нгуен Мань Тьонг. Получение пленок и покрытий из углеродных нанотрубок. // Конференция "Нанотехнологии – производству 2007", Сборник тезисов докладов. Фрязино. – 2007 г., – С. 21.
2. Susana Addo Ntim. Adsorption of arsenic on multiwalled carbon nanotube – zirconia nanohybrid for potential drinking water purification / Susana Addo Ntim, Somenath Mitra // Journal of Colloid and Interface Science. – 2012. – p. 154–159.
3. Sai Sathish Ramamurthy. Carbon Nanotube-Zirconium Dioxide Hybrid for Defluoridation of Water / Sai Sathish Ramamurthy, Yuhong Chen, M. Kames Kalyan, G. // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2011. – vol. 11. – p. 3552–3559.
4. Глебова, Н.В. Функционализация поверхности многостенных углеродных нанотрубок / Глебова Н.В., Нечитайлов А.А. // Письма в ЖТФ. – Санкт-Петербург. – 2010 – т. 36. – вып.19. – с. 8-15.

*Polyakova Yulia Andreevna, Myachina Maria Andreevna, Gavrilova Natalia Nikolaevna**

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: myachinamary@gmail.com

CARBON NANOTUBE FUNCTIONALIZATION FOR SYNTHESIS OF DISPERSE SYSTEM ZrO_2 – CNT

Abstract

Carbon nanotubes (CNT) were functionalized by acidic oxidation. Fourier infrared spectroscopy and transmission electron microscopy were used for study of functionalized CNT. Hydroxyl-, carboxyl-, carbonyl – groups were grafted on the CNT – surface by hard oxidation. Disperse system ZrO_2 - CNT were obtained with CNT content 0,001 % wt.

Key words: zirconia – CNT composite; CNT oxidation; water dispersion of CNT.

УДК 544.653.2/.3

Е.Н. Ефремова, К.А. Курдин*, Е.А. Филатова, В.В. Кузнецов

Российский химико-технологический университет, Москва, Россия

*mith.95@mail.ru

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ АЗОБЕНЗОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В гальваностатических условиях проведена электрохимическая обработка водного раствора азобензола в 0,1 М H_2SO_4 на Pt-катоде и Pt- и Ti/PbO₂-анодах. Продукты электрохимических превращений азобензола проанализированы методом ультрабыстрой жидкостной хромато-масс-спектрометрии. На хроматограмме продуктов катодного восстановления азобензола идентифицированы пики, соответствующие токсичным бензидинам. На хроматограммах продуктов электрохимического окисления азобензола идентифицированы небольшие количества полифенолов различного состава, безопасные с экологической точки зрения. Продукты электрохимического окисления азобензола проанализированы методом ЯМР-спектроскопии после разделения методом ТСХ. Результаты ЯМР исследований подтверждают наличие в продуктах электроокисления азобензола нетоксичных полифенолов и свидетельствуют о высокой степени минерализации азобензола.

Ключевые слова: азобензол, электрохимическая обработка, идентификация.

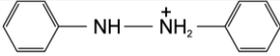
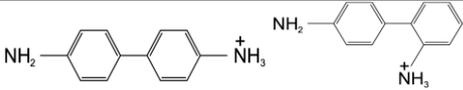
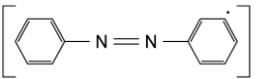
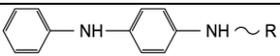
В последнее время всё большее применение находят электрохимические методы обработки сточных вод с целью их очистки от органических загрязнителей [1]. Однако недостаточное количество данных о продуктах электродеструкции органических веществ (в частности, азосоединений) не позволяет рекомендовать этот метод как способ решения данной проблемы, поскольку в результате электрохимической обработки возможно образование токсичных соединений, например диоксинов. В данной работе сделана попытка идентифицировать продукты электрохимических превращений азобензола методами жидкостной хромато-масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии.

Для проведения электрохимических исследований был приготовлен насыщенный раствор азобензола в 0.1 М растворе серной кислоты (ос.ч.). Растворимость азобензола при 25 °С составляет приблизительно $4,4 \times 10^{-4}$ моль/л [2]. Для приготовления раствора использовали исходный

препарат азобензола ос.ч. (Merck, Germany) и бидистиллированную воду. Для получения данных об электрохимическом поведении азобензола были получены циклические вольтамперограммы в растворе, содержащем азобензол, а также в фоновом растворе серной кислоты. Исследования были проведены с помощью цифрового потенциостата IPC Pro MF на гладком Pt-электроде ($S_{\text{геом}} = 1 \text{ см}^2$). Скорость развёртки потенциала составляла 50 мВ/с, диапазон циклирования 0.05–1.10 В (Здесь и далее потенциалы приведены относительно обратимого водородного электрода в том же растворе). В качестве электрода сравнения использовали обратимый водородный электрод в том же растворе, содержащем все компоненты, кроме азобензола.

Кроме циклических вольтамперограмм в работе были получены квазистационарные потенциодинамические поляризационные кривые с относительно медленной скоростью развёртки потенциала (2 мВ/с).

Таблица 1. Продукты электрохимического восстановления азобензола.

Номер пика	t_r , мин	Возможное соединение	Формула
1	1,1	Дигидроазобензол (протонированная форма)	 Ион типа $[M-H]^+$
2,3	1,1 1,5	Изомерные <i>o</i> - и <i>n</i> -бензидины (протонированные формы)	 Ионы типа $[M-H]^+$
4	10,2	азобензол	 Ион типа M^+
5,6,7,8	12,1 12,5 14,5 22,2	Продукты восстановительной конденсации азобензола	 Характеризуется большими молекулярными массами молекулярного пика. Ион типа $[M-H]^+$

Анализ продуктов электрохимического окисления и восстановления азобензола проводили методом LC/MS с использованием tandemного гибридного масс-спектрометра QTrap 3200 AB Sciex (Канада), оснащённого двумя источниками ионизации – Turbo Spraytm (электрораспылительная ионизация) и Heated Nebulizertm (химическая ионизация при атмосферном давлении). Хроматографическое разделение проводили на колонке марки Acclaim RSLC – 3 мкм при температуре 25 °С. Объём вводимой пробы – 0,02 мл. Элюирование осуществляли в градиентном режиме смесью 0,5% р-р HCOOH – ацетонитрил со скоростью 0,4 мл/мин. В процессе масс-спектрометрического анализа регистрировали положительные ионы, поскольку это более предпочтительно для азосоединений, имеющих в водном растворе катионную или нейтральную природу [3]. Идентификацию продуктов превращения азобензола проводили по полученным масс-спектрам с учетом наиболее характерных реакций фрагментации азосоединений при проведении LC/MS–MS анализа [3].

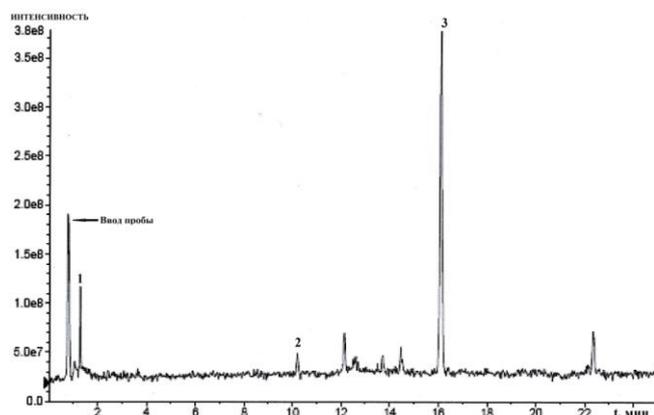
Разделение и концентрирование продуктов электроокисления азобензола с целью их дальнейшей идентификации методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) проводили методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинах марки Sorbfil в системах хлористый метилен – этанол (1:1) и хлороформ – уксусная кислота (10:1). Разделяемые вещества визуализировались при их облучении УФ-излучением. ЯМР исследования были проведены на ядрах ¹H, ¹³C, ¹⁵N.

Введение азобензола в 0,5 М раствор серной кислоты существенно изменяло вид циклической вольтамперограммы (ЦВА) Pt-электрода. В "водородной" области потенциалов в растворе, содержащем азобензол, через электрод протекали катодные токи, которые были зафиксированы как на катодном, так и на анодном скане ЦВА. На основании полученных результатов можно предположить протекание гетерогенной химической реакции между атомами водорода, адсорбированными на поверхности платины, и молекулами азобензола, которое приводит к восстановлению азобензола и сопровождается обесцвечиванием раствора. В "двойнослойной" области потенциалов Pt-электрода (0.35–0.8 В, анодный ход ЦВА) не наблюдалось существенных различий между фоновой кривой и зависимостью, полученной в растворе азобензола. Наблюдалось лишь некоторое "сужение" циклической вольтамперограммы относительно оси потенциалов, которое, по-видимому, связано с адсорбцией молекул органического вещества на поверхности электрода. В "кислородной" области потенциалов, протекающие через электрод в растворе азобензола токи лишь немного превышали токи, зафиксированные в фоновом растворе. Следовательно, можно сделать вывод, что электрохимическое окисление азобензола, по крайней мере, в этой области потенциалов,

протекало с низкой скоростью или отсутствовало вообще.

В области потенциалов выделения молекулярного кислорода ($E = 1,23-1,8$ В) квазистационарные потенциодинамические поляризационные кривые, полученные на Pt-аноде, в присутствии азобензола и в растворе 0,5 М H₂SO₄ совпадали. Однако при проведении электролиза наблюдалось постепенное исчезновение окраски анолита. По-видимому, оно происходило в результате взаимодействия между молекулами азобензола и активными формами кислорода, образующимися на аноде в ходе электролиза, что и приводило к окислению и деструкции молекул азобензола.

При проведении электролиза с использованием диоксидсвинцовых анодов происходило ещё более быстрое обесцвечивание раствора, чем на Pt-электроде. Это связано с тем, что на диоксидсвинцовых анодах достигаются более положительные потенциалы чем на Pt, что приводит к выделению озона [4].



№ пика	t_R , мин	Возможное соединение
1	1,3	Нитробензол
4	10,2	Азобензол
3	16,1	Полифенол

Рис.1. Хроматограмма анолита, полученного в результате электрохимического окисления раствора азобензола на Pt-электроде. Расшифровка пиков, отмеченных цифрами, приведена в таблице.

При электрохимическом восстановлении раствора азобензола на Pt-электроде наблюдалось относительно быстрое (около 20 мин) обесцвечивание католита. Результаты хромато-масс-спектрометрии показали, что основным продуктом электрохимического восстановления азобензола является дигидроазобензол (на масс-спектрах идентифицировалась его протонированная форма) г

По-видимому, восстановление азобензола до дигидроазобензола происходит в результате взаимодействия его молекул с H_{адс}, образующимися на поверхности платинового электрода. Помимо дигидроазобензола в продуктах восстановления были обнаружены изомерные бензидины. Их образование явилось следствием бензидиновой перегруппировки, протекающей в кислых растворах.

Сам факт образования бензидинов следует признать крайне неблагоприятным с точки зрения обезвреживания сточных вод, содержащих азобензол, поскольку бензидины являются канцерогенными соединениями. Кроме указанных продуктов восстановления азобензола в пробе были обнаружены остаточные количества азобензола, а также ряд продуктов его восстановительной конденсации. Возможность образования бензидинов при электровосстановлении азобензола не позволяет рекомендовать этот метод для обработки сточных вод, содержащих азобензол.

Хроматограмма анолита, полученного в результате электрохимического окисления азобензола на платиновом электроде, приведена на рис. 1.

Идентифицированные продукты электроокисления перечислены в таблице. Образование нитробензола как одного из продуктов электроокисления азобензола, по-видимому, было вызвано окислительной деструкцией связи азот-азот.

Несмотря на то, что согласно литературным данным, на первой стадии окисления азобензола образуется азоксибензол, этого соединения в анолите обнаружено не было. По-видимому, образуясь в процессе электрохимического окисления, он быстро окисляется дальше, и поэтому не накапливается в анолите и не фиксируется в образце. Основной пик продуктов окисления азобензола был зафиксирован при времени удерживания 16.1 мин. При интерпретации масс-спектра исходили из предположения, что дальнейшее электрохимическое окисление азобензола приводит к образованию полифенолов. Образование полифенолов как основных продуктов окисления можно считать приемлемым с точки

зрения экологии. Поэтому электрохимическое окисление сточных вод, содержащих азобензол, в принципе, возможно.

Дополнительная идентификация органических продуктов электроокисления азобензола была проведена методом ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{15}N . Предварительное препаративное разделение продуктов электроокисления было проведено методом тонкослойной хроматографии с использованием пластинок Merck®. Оптимальными с точки зрения подвижности и разделения продуктов окисления азобензола оказались системы хлористый метилен – этанол (1:1) и хлороформ – уксусная кислота (10:1). При облучении УФ-излучением были обнаружены две зоны с неинтенсивной флуоресценцией, что качественно подтверждает результаты полученные методом хромато-масс-спектрометрии (органических продуктов мало, можно выделить две группы веществ с различной подвижностью). Эти зоны были вырезаны, вещества растворены в CDCl_3 и подвергнуты ЯМР-исследованию. Основной пик на спектрах ПМР соответствовал положению 4,74 м д (относительно тетраметилсилана), что отвечает воде, оставшейся в образце после хроматографирования. Группа откликов с химическими сдвигами примерно 7 м д отвечает фенольным гидроксилам, которые, по-видимому, могут находиться в различных положениях по отношению к азогруппе. Это подтверждает наличие полифенолов среди продуктов электроокисления азобензола. На спектрах ЯМР ^{13}C и ^{15}N не было обнаружено заметных откликов, что вызвано небольшой концентрацией органических продуктов электроокисления и, по-видимому, высокой степенью минерализации азобензола.

Ефремова Екатерина Николаевна, аспирант кафедры ТНВиЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева

Курдин Кирилл Алексеевич, студент факультета ФЕИ РХТУ им. Д.И. Менделеева

Филатова Елена Алексеевна, доцент кафедры аналитической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева, к.х.н.

Кузнецов Виталий Владимирович, профессор кафедры ОНХ РХТУ им. Д.И. Менделеева, д.х. н.

Литература

1. Electrochemistry for the Environment. / Ed. Ch. Comminellis, G. Chen. Springer Science+Business Media, LLC. 2010. 561 p.
1. Кипер Р.А. Свойства веществ. Справочник по химии. Хабаровск. 2013. 15 С. (требуемое данное), всего 1016 с.
2. M. Holcapek, K. Volna, D. Vanerkova Dyes and Pigments **75** (2007) 156–165.
3. Кузнецов В.В., Михеева Е.Н., Ляшенко С.Е., Колесников В.А. Вода. Химия и экология. (2013) №3 33–36.

IDENTIFICATION OF AZOBENZENE ELECTROOXIDATION PRODUCTS IN AQUEOUS SOLUTIONS

Abstract

The electrochemical treatment of aqueous solutions containing azobenzene was carried out under galvanostatic conditions using Pt cathode and Pt and PbO_2 anodes. The products of electrochemical transformations were analyzed by the method of RSLC with mass selective detector. The toxic benzidines were identified on the chromatogram of catholyte. A small amount of polyphenols were found in the products of azobenzene oxidation. These products are safe from the ecological point of view. The products of electrochemical oxidation were additionally investigated by the method of NMR after their separation by the TLC technique. The obtained results confirmed the presence of polyphenols in the electrooxidation products and showed evidence of the high degree of mineralization of azobenzene.

Key words: electrochemical treatment, azobenzene, products, identification.

УДК 661.[634.222:488:865]

Д. С. Зинин, Г. С. Тюльбенджян, Н. Н. Бушуев*

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

* e-mail: nbushuev@muctr.ru

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ГЕКСАФТОРСИЛИКАТА НАТРИЯ НА ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ РЗЭ В СТРУКТУРЕ ПОЛУГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

Методами рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии исследовано влияние примеси Na_2SiF_6 на гетеровалентное изоморфное замещение $\{\text{Na}^+ + \text{Ce}^{3+} = 2\text{Ca}^{2+}\}$ в осадках $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, выделенных из растворов фосфорной кислоты концентрацией 38 мас. % P_2O_5 . Введение примеси Na_2SiF_6 оказывает положительное влияние на процесс концентрирования РЗЭ в виде твердого раствора $[\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}]$, вызывая более полное извлечение РЗЭ в твердую фазу из раствора полугидратной экстракционной фосфорной кислоты.

Ключевые слова: изоморфное замещение; редкоземельные элементы; полугидрат сульфата кальция; экстракционная фосфорная кислота; гексафторсиликат натрия.

Кольский апатит, используемый в производстве экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), содержит до 1-1.5 мас. % примесей редкоземельных элементов (РЗЭ) преимущественно цериевой подгруппы. Значительное количество РЗЭ содержится в растворах ЭФК. Из ЭФК, полученной в полугидратном режиме, в результате отстаивания или незначительного упаривания до концентрации 40-42 мас. % P_2O_5 происходит выпадение осадка $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, содержащего примеси РЗЭ вследствие изоморфного замещения $\{2\text{Ca}^{2+} = \text{Na}^+ + \text{Ln}^{3+}\}$. Присутствие солей натрия в растворе полугидратной ЭФК способствует образованию соответствующих осадков, содержащих изоморфно включенные РЗЭ. В работе [1] были приведены сведения о выделении РЗЭ из растворов ЭФК в виде осадка полугидрата сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, содержащего 4-5 мас. % РЗЭ. Полученный осадок содержал около 20 мас. % гексафторсиликата натрия в виде примесной фазы.

Осадки $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, получаемые при сернокислотной переработке Кольского апатита, обычно содержат не более 0.3-0.5 мас. % РЗЭ в присутствии примеси 2-3 мас. % Na_2SiF_6 . В работе [1] не обсуждались причины 10-кратного увеличения содержания РЗЭ в присутствии значительных количеств Na_2SiF_6 (20 мас.%). В работе [2] было отмечено, что повышенное содержание Na_2SiF_6 в фосфополугидрате приводит к снижению степени извлечения лантаноидов раствором серной кислоты в жидкую фазу. В тоже же время сильноокислая среда препятствует гидролитическому разложению Na_2SiF_6 , и образованию труднорастворимых фторидов РЗЭ. Как показано в работе [3] введение катионов натрия в растворы ЭФК приводит к уменьшению растворимости лантаноидов и выпадению осадков двойных сульфатов $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$. Поэтому следует ожидать, что кристаллизация малорастворимой фазы гексафторсиликатов щелочных металлов способствует более полному извлечению РЗЭ в виде сульфатных осадков из растворов ЭФК. В литературе отсутствуют

достоверные сведения о физико-химической природе влияния Na_2SiF_6 на процесс выделения РЗЭ из полугидратной экстракционной фосфорной кислоты.

В работах [4-5] исследовано влияние примесей на кристаллизацию $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ из растворов ЭФК, определены пределы изоморфных включений РЗЭ [6] в структуры CaSO_4 и $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, установлены основные типы изовалентного замещения $\{\text{Ca}^{2+} = \text{Sr}^{2+}\}$ [7] и гетеровалентного замещения $\{2\text{Ca}^{2+} = \text{Na}^+ + \text{Ln}^{3+}\}$ [8]. Установлено, что изоморфное замещение $\{2\text{Ca}^{2+} = \text{Na}^+ + \text{Ln}^{3+}\}$ в структуре $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ способствует усилению связи катионов с кислородом кристаллогидратной воды, повышает термодинамическую устойчивость структуры полугидрата сульфата кальция и существенно замедляет фазовый переход $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} + 1.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$.

В качестве основного реактива были использованы растворы ортофосфорной кислоты марки "чда". Постоянная концентрация 38 мас.% P_2O_5 серии растворов, отвечающая полугидратной ЭФК, была установлена титрованием с использованием стандартного раствора NaOH (фиксанал марки "чда") по метиловому оранжевому и фенолфталеину. В 200 г раствора фосфорной кислоты было внесено 0.8 г $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ в виде эквимольных количеств безводных $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ марки "чда" и Na_2SO_4 марки "хч." при перемешивании до полного растворения внесенных солей. Навеска $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ марки "чда" массой 7.2 г была добавлена в раствор при непрерывном перемешивании с образование тонкой суспензии. В каждый образец приготовленных растворов было внесено 0-2 г Na_2SiF_6 марки "чда" для получения осадков, содержащих данную примесь в диапазоне концентраций 0-20 мас. %. Среднее отношение Ж:Т составило 20:1. Перемешивание растворов осуществляли при температуре 60-80 °С в течение 3 ч. Полученные осадки были отфильтрованы на фильтре Шотта и высушены при температуре 70 °С до постоянной массы.

Химический анализ полученных образцов осуществлен с помощью энергодисперсионного рентгеновского флуоресцентного спектрометра SkyRay EDXRF 3600 (Jiangsu Skyray Instrument Corporation Ltd., КНР) с родиевым анодом рентгеновской трубки и Si (Li) полупроводниковым детектором. Для проведения химического анализа твердые образцы были тщательно измельчены в агатовой ступке и спрессованы в таблетки массой 500 мг под давлением 4 т/см². Спектры каждого образца регистрировали в течение 200 с при напряжении рентгеновской трубки 40 кВ и силе тока 200 мА. При указанных параметрах спектрометра определено количественное содержание Ca и Ce в исследуемых образцах [9]. Анализ содержания Ca и Ce проводили в атмосфере окружающей среды при температуре около 20°C.

Рентгенофазовый анализ образцов выполнили с использованием автоматизированного рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М (CuK_{α1}-излучение, интервал углов 10° – 60°, напряжение 30 кВ, сила тока 30 мА). Микроскопическое исследование образцов выполнено с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6510LV (JEOL Ltd., Япония) (камера X-max 12 мм², напряжение 15 кВ, 1000-кратное увеличение) в лаборатории электронной микроскопии Центра Коллективного Пользования в РХТУ имени Д.И. Менделеева. Микроснимки образцов получены при 1000-кратном увеличении.

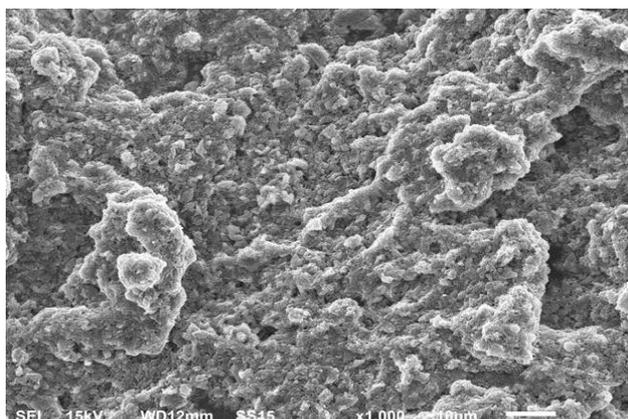
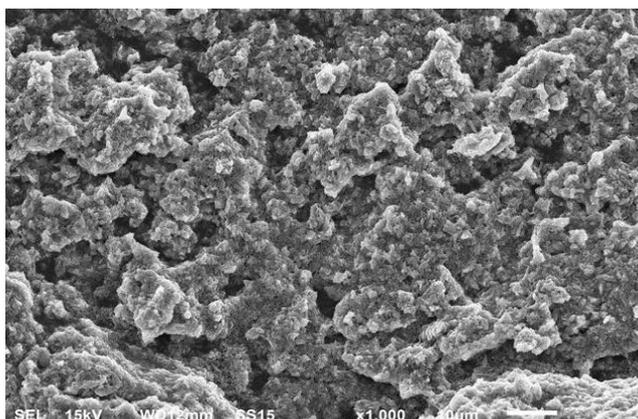
Гетеровалентное замещение {2Ca²⁺ = Na⁺ + Ln³⁺} в исследуемых образцах практически не сопровождается изменением параметров элементарной ячейки структуры CaSO₄×0.5H₂O при изоморфном замещении на NaCe(SO₄)₂×H₂O. Это объясняется близостью значений эффективных ионных радиусов Na⁺ – 1.02 Å, Ce³⁺ – 1.01 Å, Ca²⁺ – 1.00 Å [10]. Поэтому профили дифракционных линий на рентгенограммах образцов твердых растворов [CaSO₄×0.5H₂O – NaCe(SO₄)₂×H₂O] практически не смещаются. Рентгенофазовый анализ полученных осадков обнаружил присутствие основной фазы твердого раствора на основе

структуры CaSO₄×0.5H₂O ICDD 81-1848, а также соответствующей примесной фазы Na₂SiF₆ ICDD 78-0393. Введение гексафторсиликата натрия в раствор H₃PO₄ приводит к увеличению массовой доли церия в исследуемых образцах (таблица 1). Следует отметить, что NaCe(SO₄)₂×H₂O в количестве 0.8 г находится в исходном фосфорнокислом растворе в полностью растворенном состоянии. После внесения в полученный раствор 7.2 г CaSO₄×0.5H₂O следовало бы ожидать образование осадка твердого раствора ориентировочного состава [90 мас. % CaSO₄×0.5H₂O – 10 мас. % NaCe(SO₄)₂×H₂O]. Однако, в результате частичного извлечения церия из фосфорнокислого раствора образуется осадок твердого раствора состава [93.1 мас. % CaSO₄×0.5H₂O – 6.9 мас. % NaCe(SO₄)₂×H₂O]. Последующее введение 2.0 г Na₂SiF₆ приводит к увеличению массовой доли церия в осадке с образованием твердого раствора следующего состава [85.8 мас. % CaSO₄×0.5H₂O – 14.2 мас. % NaCe(SO₄)₂×H₂O]. Перераспределение церия между твердой и жидкой фазой в присутствии Na₂SiF₆ способствует более полному извлечению РЗЭ из фосфорнокислого раствора. При этом РЗЭ концентрируются в осадке CaSO₄×0.5H₂O при наличии избытка ионов натрия для гетеровалентного замещения {2Ca²⁺ = Na⁺ + Ce³⁺}. При использовании Na₂SiF₆, наличие избытка катионов Na⁺ оказывает конструктивное действие на процесс изоморфного захвата РЗЭ. При этом образуется осадок, содержащий твердый раствор [CaSO₄×0.5H₂O – NaCe(SO₄)₂×H₂O], а содержание РЗЭ в жидкой фазе значительно снижается.

На рисунках 1-2 показаны микрофотографии осадка полугидрата сульфата кальция без примеси гексафторсиликата и осадка, содержащего ~ 20 мас. % примеси Na₂SiF₆. Как показано на рисунке 1, кристаллы твердого раствора на основе структуры CaSO₄×0.5H₂O до внесения гексафторсиликата натрия имеют четкую огранку. Кристаллы твердого раствора [CaSO₄×0.5H₂O – NaCe(SO₄)₂×H₂O] хорошо сформированы и имеют размер около 0.9-1.1 мкм.

Таблица 1. Результаты химического анализа полученных образцов

Масса внесенной примеси Na ₂ SiF ₆ , г	0.0	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0
Содержание кальция, мас. %	25.72	25.11	24.02	23.45	23.06	22.51
Содержание церия, мас. %	2.579	3.021	4.139	4.539	4.691	5.062

Рис 1-2. Микрофотографии образцов без примесей (слева) и с примесью Na₂SiF₆ (справа)

Введение примеси Na_2SiF_6 в раствор фосфорной кислоты приводит к изменению состава твердого раствора на поверхностных гранях кристаллов, что сопровождается нарушением четкой огранки внешних граней кристаллов, представленных на рисунке 2. Практически все кристаллы находятся в агломерированном состоянии. Размер отдельных кристаллов и агломератов немного увеличивается до 1.4-1.6 мкм. Отмеченные явления свидетельствуют о существенном взаимодействии малорастворимых фаз Na_2SiF_6 и твердого раствора $[\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}]$, которое способствует росту кристаллов $[\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}]$ с повышенным содержанием РЗЭ.

Особенностями осадка Na_2SiF_6 является высокая дисперсность и низкая растворимость в кислотах, значение плотности 2.71 г/см^3 , очень близкое к плотности $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ 2.75 г/см^3 . В связи с этим суспензия кристаллов Na_2SiF_6 в растворе H_3PO_4

вместе с $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ имеет одинаковую скорость соосаждения, повышая концентрацию катионов натрия на поверхностях граней сокристаллизуемой фазы $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Гесафторсиликат натрия Na_2SiF_6 оказывает положительное влияние на процесс концентрирования РЗЭ в виде твердого раствора $[\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}]$. Использование растворов сточных или оборотных вод, содержащих значительные количества Na_2SiF_6 , может стимулировать более полное извлечение РЗЭ из растворов полугидратной ЭФК в виде осадков на основе структуры $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$. Последующая конверсия и очистка сульфатных осадков [11-13] с получением концентратов РЗЭ [14-16] может найти практическое применение в разработке технологии попутного извлечения РЗЭ в промышленных условиях производства полугидратной ЭФК.

Зинин Дмитрий Сергеевич, аспирант кафедры общей и неорганической химии, факультета естественных наук РХТУ имени Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Тюльбенджян Гарик Саргисович, дипломник кафедры общей и неорганической химии, студент 4 курса факультета естественных наук РХТУ имени Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Бушуев Николай Николаевич, д.т.н., профессор кафедры общей и неорганической химии, факультета естественных наук РХТУ имени Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Бушуев Н.Н., Зинин Д.С. // Хим. промышленность сегодня. – 2014. – № 5. – С. 16-25.
2. Локшин Е.П., Вершкова Ю.А., Вершков А.В. // ЖПХ. – 2002. – Т. 75. – № 10. – С. 1608-1611.
3. Локшин Е.П., Тареева О.А., Кашулина Т.Г. // ЖПХ. – 2008. – Т. 81. – № 1. – С. 3-9.
4. Бушуев Н.Н., Набиев А.Г., Классен П.В. Влияние примесей на кристаллизацию сульфата кальция в производстве экстракционной фосфорной кислоты. М: Сер. Минеральные удобрения и серная кислота, – 1990. – 38 С.
5. Бушуев Н.Н. Физико-химическое исследование структурных особенностей сульфата кальция. М: Сер. Минеральные удобрения и серная кислота, – 1990. – 30 С.
6. Бушуев Н.Н., Галактионов С.С., Майер А.А. // Неорг. материалы. – 1990. – Т. 26. – № 1. – С. 167-171.
7. Цизин Г.И., Малофеева Г.И, Тобелко К.И. и др. // ЖАХ. – 1985. – Т. 40. – № 11. – С. 1962-1970.
8. Бобрик В.М. // ЖАХ. – 1976. – Т. 31. – № 7. – С. 1262-1267.
9. Смирнова И.С., Бушуев Н.Н., Набиев А.Г. // Заводская лаборатория. – 1990. – Т. 56. – № 2. – С. 39-41.
10. Shannon R. D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751-767.
11. Бушуев Н.Н., Зинин Д.С. // Хим. промышленность сегодня. – 2015. – № 4. – С. 6-15.
12. Локшин Е.П., Тареева О.А., Кашулина Т.Г. // ЖПХ. – 2006. – Т. 79. – № 4. – С. 546-550.
13. Локшин Е.П., Тареева О.А. // ЖПХ. – 2010. – Т. 83. – № 11. – С. 1787-1792.
14. Бушуев Н.Н., Зинин Д.С., Левин Б.В. // Хим. технология. – 2014. – Т. 15. – № 9. – С. 549-555.
15. Зинин Д.С., Бушуев Н.Н. // ЖПХ. – 2014. – Т. 87. – № 11. – С. 1568-1576.
16. Бушуев Н.Н., Зинин Д.С. // ЖНХ. – 2016. – Т. 61. – № 2. – С. 173-179.

*Zinin Dmitry Sergeevich, Tiulbenzhian Garik Sargisovich, Bushuev Nikolay Nikolaevich**

Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: nbushuev@muctr.ru

THE EFFECT OF SODIUM HEXAFLUOROSILICATE IMPURITY ON ISOMORPHIC REE-SUBSTITUTION INTO STRUCTURE OF CALCIUM SULFATE HEMI-HYDRATE

Abstract

The effect of Na_2SiF_6 impurity on heterovalent isomorphic substitution $\{\text{Na}^+ + \text{Ce}^{3+} = 2\text{Ca}^{2+}\}$ in the sediments $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, obtained from phosphoric acid solution with concentration 38 wt. % P_2O_5 , was studied by X-ray fluorescence and X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy. The addition of Na_2SiF_6 impurity has a positive effect on REE-concentration as a solid solution $[\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}]$, causing a more complete REE-extraction into solid phase from hemihydrate phosphoric acid solution.

Key words: isomorphic substitution; rare earth elements; calcium sulfate hemi-hydrate; phosphoric acid; sodium hexafluorosilicate.

УДК 541.122.

В.В. Золотарёв

Государственный социально-гуманитарный университет, Коломна, Россия

140410, г. Коломна, ул. Зеленая, д. 30

* e-mail:chimecol@mail.ru

ИЗУЧЕНИЕ АССОЦИИИ СОЛЕЙ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ

Рассмотрены процессы ассоциации в концентрированных растворах тиоцианата тетра-*n*-пентиламмония в п-ксилоле и нитробензоле на основе теории электропроводности А.Н. Ивашкевича. В качестве метода исследования использовано компьютерное моделирование процессов образования мобильных заряженных частиц в бинарных растворах типа «электролит-растворитель» с использованием модели идеального ассоциированного раствора.

Ключевые слова: электролит, соль, раствор, ассоциация, электропроводность, автосольватация.

Исследование ассоциации солей в концентрированных растворах имеет большое значение, так как ассоциация электролита существенно влияет на величину электропроводности, характер её зависимости от концентрации и температуры.

Целью работы является рассмотрение взаимосвязи между процессами ассоциации солей и величиной электропроводности в концентрированных растворах на основе теории электропроводности А.Н. Ивашкевича [1-4].

При интерпретации электропроводности концентрированных растворов солей используется подход, основанный на ассоциации молекул электролита с последующим образованием автосольватов и автокомплексов [1,5]. Данный подход берет свое начало с работ Д.И. Менделеева, Д.П. Коновалова, М.И. Усановича и др. [6].

Ассоциаты солей определяют как нейтральные группы (агрегаты) молекул, ионов в растворе, со структурой, обусловленной межмолекулярными, ион-дипольными и диполь-дипольными взаимодействиями; под автосольватацией соли понимается процесс образования ассоциатов в электролите из молекул соли [7,8]. Для объяснения явления «аномальной» электропроводности неводных растворов Б.Д. Стилле с сотрудниками и А.Н. Саханов использовали понятие проводящие ток комплексы и схемы равновесий [6]:



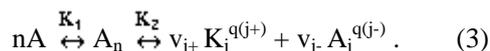
где *A* – молекула электролита; *B* – молекула растворителя; *m* и *n* – стехиометрические коэффициенты.

Процесс образования проводящих ток комплексов описывается уравнением (1).

М.И. Усановичем на основе химической теории растворов и разработанной им теории кислот и оснований [9,10] показано, что электропроводность растворов обеспечивается как диссоциацией образующихся ассоциатов по уравнению (1), так и диссоциацией образующихся химических соединений по уравнению (2).

А.Н. Ивашкевичем [1] рассмотрены два основных механизма образования ионов в растворе:

1) автосольватация (автокомплексование) – диссоциация электролита:



2) химическое взаимодействие компонентов – диссоциация электролита:



где *A_j*, *K_j*, *A_i*, *K_i* – комплексные ионы; *K₁*, *K₂*, *K₃*, *K₄* – константы соответствующих равновесий.

Уравнение (3) отражает процесс автокомплексования электролита (*A*) с последующей электролитической диссоциацией автокомплексов, уравнение (4) описывает случай химического взаимодействия молекул электролита (*A*) с молекулами растворителя (*B*).

Рассмотрим применение метода для нахождения величины автокомплексования (ассоциации) электролита [1,2,4].

Уравнение связи удельной электропроводности с составом раствора в случае отсутствия химического взаимодействия электролита с растворителем в общем виде имеет вид:

$$\kappa \eta = \sum C_i \cdot Q_i, \quad (5)$$

где $\kappa \eta$ – удельная электропроводность, исправленная на вязкость; *Q_i* – постоянная для ионов данного вида; *C_i* – равновесная концентрация ионов. Математический знак суммы в формуле (5) появляется при учете влияния на величину электропроводности нескольких процессов автокомплексования электролита.

Для бинарной системы электролит–растворитель при отсутствии химического взаимодействия между молекулами соли и растворителя получено уравнение, позволяющее рассчитывать равновесные концентрации ионов [1]:

$$C_j = K_j C_A^k, \quad (6)$$

где *C_j* – равновесная концентрация ионов; *C_A* – валовая концентрация электролита; *K_j* и *k* – параметры, зависящие от величины констант *K₁*, *K₂* и стехиометрического коэффициента *n*.

Чем больше величина *K₁K₂* превышает $1 \cdot 10^{-5}$, тем больше параметры *K_j* и *k* будут отличаться от $\sqrt{K_1 K_2}$ и *n/2*, и уравнение (5) принимает вид:

$$\kappa \eta = Q_i \cdot K_j C_A^k. \quad (7)$$

Если значение произведения *K₁K₂* < $1 \cdot 10^{-5}$, то параметр *K_j* соответствует $\sqrt{K_1 K_2}$, параметр *k*

становится равным $n/2$, и уравнение (5) принимает вид:

$$\alpha\eta = Q_n C_A^{n/2}, \quad (8)$$

где n – число автосольватации (ассоциации) соли; Q_n – постоянная, определяемая свойствами электролита в жидком состоянии при данной температуре.

Постоянная Q_n определяется вязкостью, электропроводностью и мольным объемом чистого расплава электролита:

$$Q_n = \alpha_A \cdot \eta_A \cdot V_A^{n/2}, \quad (9)$$

где α_A , η_A , V_A – электропроводность, вязкость и мольный объем жидкого электролита.

Для бинарной системы электролит–растворитель при отсутствии химического взаимодействия между молекулами соли и растворителя зависимость электропроводности, исправленной на вязкость, от валовой концентрации электролита описывается уравнением [1]:

$$\alpha\eta = \alpha_A \cdot \eta_A \cdot V_A^{n/2} \cdot C_A^{n/2}, \quad (10)$$

в логарифмической форме:

$$\ln \alpha\eta = \ln \alpha_A \cdot \eta_A \cdot V_A^{n/2} + n/2 \ln C_A, \quad (11)$$

Зависимость $\ln \alpha\eta$ от $\ln C_A$ имеет линейный вид, и n определяют по тангенсу угла наклона этой линии, если процессы образования ионов определяются одним уравнением вида (3).

Для анализа выбраны данные удельной электропроводности и вязкости тиоцианата тетра-*n*-пентиламмония в *p*-ксилоле и нитробензоле при $T=323$ К [11]. Коэффициент автокомплексования n определяется с помощью построения линии тренда к графику зависимости логарифма электропроводности, исправленной на вязкость, от логарифма концентрации систем БТБА – растворитель, и нахождения линейного уравнения вида $y = kx + b$, где $k = n/2$ (примеры построений представлены на рис.1 и рис.2).

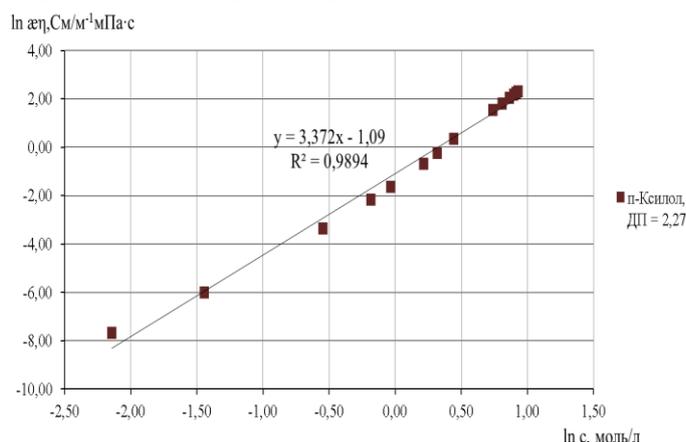


Рис. 1. Зависимость логарифма электропроводности, исправленной на вязкость, от логарифма концентрации системы тиоцианат тетра-*n*-пентиламмония – *p*-ксилол.

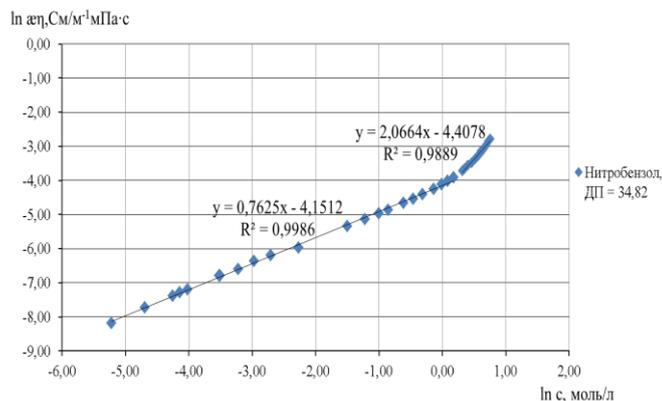


Рис. 2. Зависимость логарифма электропроводности, исправленной на вязкость, от логарифма концентрации системы тиоцианат тетра-*n*-пентиламмония – нитробензол.

В *p*-ксилоле ассоциация тиоцианата тетра-*n*-пентиламмония значительная, число автокомплексования (ассоциации) $n \approx 6-7$ на всем интервале концентрации. На основе полученных данных можно сделать вывод, что зависимость электропроводности от состава растворов тиоцианата тетра-*n*-пентиламмония в *p*-ксилоле определяется процессом ассоциации соли и образования ионов по уравнению (3).

В нитробензоле в области низких и средних концентраций ассоциация ионов значительно меньше ($n \approx 1-2$) и увеличивается по мере повышения концентрации электролита ($n \approx 4$). В данном случае в системе тиоцианат тетра-*n*-пентиламмония – нитробензол протекают два процесса образования ионов по уравнению (3), и, возможно по уравнению (4), о чем свидетельствует наличие двух плавно переходящих друг в друга линейных участков зависимости электропроводности от состава.

Таким образом, сопоставление экспериментальных данных электропроводности с данными, рассчитанными теоретически, позволяет установить число ассоциации солей.

Золотарёв Виктор Викторович, аспирант 2 курса кафедры химии и экологии в ГСГУ, Россия, Коломна.

Литература

- Ивашкевич А.Н. Процессы переноса и ассоциативные равновесия в многокомпонентных концентрированных растворах электролитов: дис... докт. хим. наук. – Алма-Ата, Иваново: 1994.

- Ивашкевич А.Н. Физико-химические основы теории электропроводности растворов // Теория и практика современных электрохимических производств: материалы III международной науч.-практ. конф. (Санкт-Петербург, 17–19 ноября 2014 г.). – Санкт-Петербург, 2014. – С. 34-35.
- Ивашкевич А.Н. Физико-химическая теория электропроводности растворов электролитов в широкой области изменения концентрации // Химия 2011. Физическая химия: теория, эксперимент, практика: материалы II региональной конф. с международным участием (Коломна, 26–27 ноября 2011 г.) – Коломна, 2011. – С. 17-21.
- Ивашкевич А.Н. Процессы сольватации и взаимодействия солей в неводных растворах // Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам: материалы XII всероссийской науч.-практ. конф. (Иваново, 29 июня – 03 июля 2015 г.) – Иваново, 2015. – С. 14-15.
- Ивашкевич А.Н. Проблемы исследования электропроводности концентрированных растворов электролитов. Ассоциация солей в растворах // Вестник МГОСГИ. – 2015. – №4 (20). – С. 17-27.
- Ивашкевич А.Н. Д.И.Менделеев и современные представления о природе электролитных растворов и их электропроводности // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. – 2009. – № 4. – С.7-10.
- Ивашкевич А.Н. Проблемы исследования электропроводности концентрированных растворов электролитов. Терминологические и классификационные аспекты // Вестник КГПИ. – 2008. – №1(5). – С. 67-70.
- Ивашкевич А.Н. Проблемы исследования электропроводности концентрированных растворов электролитов. Взаимодействие электролитов (солей) с растворителями // Вестник КГПИ. – 2009. – №1(7). – С.55-59.
- Усанович М.И. Исследования в области теории растворов и теории кислот и оснований. – Алма-Ата: Наука, 1970. – С. 35-54.
- Усанович М.И. О кислотах и основаниях. // Журн. общ. химии. – 1939. – Т. 9. – С.182-192.
- Kenausis J.C., Evers E.C., Kraus Ch. A. // Proc. Nat. Acad. Sci. (USA) – 1962. – №2. – С. 121-128.

Zolotarev Viktor Viktorovich

State social-humanitarian University, Kolomna, Russia.

* e-mail: e-mail:chimecol@mail.ru

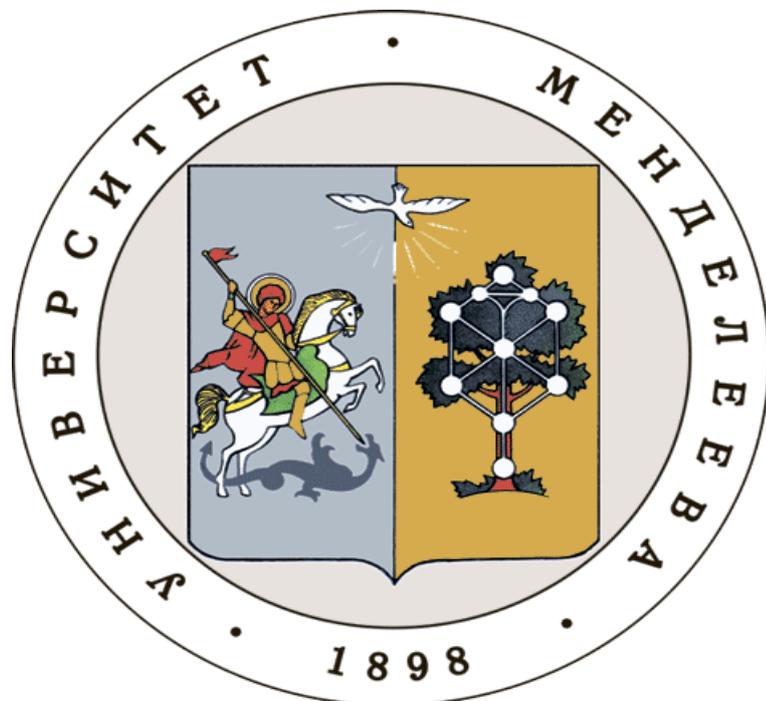
STUDY OF THE ASSOCIATION OF SALTS IN CONCENTRATED SOLUTIONS

Abstract

Processes of association in the concentrated solutions of a thiocyanate tetra-n-pentilammoniya in p-xylene and nitrobenzene on the basis of the theory of conductivity of A.N. Ivashkevich are considered. As a method of research computer modeling of processes of formation of mobile charged particles in binary solutions like "electrolyte-solvent" with use of model of the ideal associated solution is used.

Keywords: electrolyte, salt, solutions, association, conductivity, avtosolvation.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке

**Российского химического
общества им. Д. И. Менделеева**



ООО «БИНАКОР-ХТ»



**Федерального государственного
учреждения культуры "Политехнический
музей"**



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXX

№ 1 (170) 2016

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
Студенческое трансферное агентство разработок и технологий (С.Т.А.Р.Т)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9