

ПЕРМСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ

Сборник тезисов
IX молодежной школы-конференции



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ

Сборник тезисов IX молодежной школы-конференции



Пермь 2022

УДК 54
ББК 24
С568

Современные аспекты химии [Электронный ресурс] : сборник тезисов IX молодежной школы-конференции / отв. за вып. Д. И. Антонов, Н. А. Ожегов ; Пермский государственный национальный исследовательский университет. – Электронные данные. – Пермь, 2021. – 4,83 Мб ; 127 с. – Режим доступа: www.psu.ru/files/docs/science/books/sborniki/sovr_aspekty_himii-tezisy-2022.pdf. – Заглавие с экрана.

ISBN 978-5-7944-3839-0

В сборнике представлены тезисы молодежной школы-конференции, проводившейся с 2 по 4 июня 2022 года. Тематика сборника охватывает широкий спектр актуальных исследований в области аналитической, неорганической, органической химии, химической технологии и фармации.

Издание предназначено для студентов, аспирантов, преподавателей и научных работников химических специальностей вузов.

УДК 54
ББК 24

*Издается по решению оргкомитета
IX молодежной школы-конференции «Современные аспекты химии»*

СОДЕРЖАНИЕ

Секция АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ВОДНАЯ РАССЛАИВАЮЩАЯСЯ СИСТЕМА АНТИПИРИНА И САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МАКРОКОЛИЧЕСТВ ИТТРИЯ (III) <i>Бахарева Екатерина Павловна, Дёгтев Михаил Иванович, Мельников Павел Викторович</i>	9
ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ ЦИНКА (II) В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА – ДИФЕНИЛГУАНИДИН – ВОДА <i>Булатова Айгуль Галимовна, Аликина Екатерина Николаевна</i>	10
ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ КОБАЛЬТА (II) В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА – ДИФЕНИЛГУАНИДИН – ВОДА <i>Булатова Айгуль Галимовна, Аликина Екатерина Николаевна</i>	11
ФАЗОВЫЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ЦИТРАТ ИЛИ ТАРТРАТ НАТРИЯ – НЕОНОЛ АФ 9-10 – ВОДА <i>Глазунова Александра Федоровна, Елохов Александр Михайлович, Денисова Светлана Александровна</i>	13
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СКАНДИЯ С ПИРОКАТЕХИНОВЫМ ФИОЛЕТОВЫМ В ПРИСУТСТВИИ КАТАМИНА АБ <i>Голдобина Татьяна Ивановна, Денисова Светлана Александровна</i>	14
ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ БИС(АЛКИЛПОЛИОКСИЭТИЛЕН) ФОСФАТ КАЛИЯ – ХЛОРИД АЛКИЛБЕНЗИЛДИМЕТИЛАММОНИЯ – НЕОРГАНИЧЕСКАЯ КИСЛОТА – ВОДА <i>Дылдина Юлия Викторовна, Елохов Александр Михайлович</i>	16
ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОДУКТОВ ГЛУБОКОЙ ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИОЛЕФИНОВ <i>Заровная Алина Александровна</i>	17
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО РЕАГЕНТА «ФМ-1» С ИОНАМИ Y(III) <i>Кариева Лейсан Мидхатовна, Юминова Александра Александровна, Чеканова Лариса Геннадьевна</i>	18
РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМАТ-ИОНОВ В СИСТЕМЕ АНТИПИРИН-СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА-ВОДА <i>Контнев Антон Дмитриевич, Юминова Александра Александровна, Дегтев Михаил Иванович</i>	20
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ВОДА – ОКСИЭТИЛИРОВАННЫЙ НОНИЛФЕНОЛ –СУЛЬФАТ НАТРИЯ <i>Корякина Анастасия Вадимовна</i>	22
ФАЗОВЫЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ БРОМИД (ИОДИД) НАТРИЯ – КАТАМИН АБ – ВОДА <i>Кочнева Инна Константиновна, Елохов Александр Михайлович</i>	23
ОСАЖДЕНИЕ ИОНОВ ЭРБИЯ И НЕОДИМА АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТОЙ <i>Кочнева Яна Константиновна, Денисова Светлана Александровна, Заболотных Светлана Александровна</i>	24

<p>ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ЭКСТРАКЦИЯ В СИСТЕМАХ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТ НАТРИЯ – АНТИПИРИН – НЕОРГАНИЧЕСКАЯ КИСЛОТА – ВОДА <i>Лыскова Юлия Вадимовна, Елохов Александр Михайлович, Заболотных Светлана Александровна</i></p>	26
<p>ЭКСТРАКЦИЯ КОБАЛЬТА (II) В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ ДИФЕНИЛГУАНИДИН – СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ХЛОРОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА – ВОДА <i>Мальцева Алёна Александровна, Аликина Екатерина Николаевна</i></p>	27
<p>ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ОПАДА БЕРЕЗЫ И ОСИНЫ В ПРОЦЕССЕ ЕГО РАЗЛОЖЕНИЯ В ЕСТЕСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ <i>Миков Егор Александрович</i></p>	28
<p>ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ СРЕД В СИСТЕМАХ ВЫСАЛИВАТЕЛЬ – ЕТНОМЕЕН С/15 – ВОДА <i>Надымова Ирина Александровна, Елохов Александр Михайлович, Денисова Светлана Александровна</i></p>	29
<p>СОЗДАНИЕ МОБИЛЬНОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАННОГО ФЕРРАТА(VI) <i>Пантин Андрей Владимирович, Чуйков Александр Сергеевич, Барский Игорь Владленович</i>...</p>	30
<p>ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СПОСОБА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛА ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ НА ПРИБОРЕ «КАПЕЛЬ-105М» <i>Рубцов Иван Михайлович, Аликина Екатерина Николаевна</i>.....</p>	31
<p>ЛИСТВЕННЫЙ ОПАД КАК ИСТОЧНИК РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ЛЕСНЫХ ЭКОСИСТЕМ <i>Сарапульцева Полина Юрьевна</i></p>	32
<p>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СНЕЖНОМ ПОКРОВЕ КИРОВСКОГО РАЙОНА Г. ПЕРМИ <i>Смышляева Анастасия Дмитриевна, Торопов Леонид Иванович</i>.....</p>	33
<p>РАСТЕНИЯ ПОЧВЕННОГО ПОКРОВА ЛЕСОВ КАК ВАЖНЕЙШИЙ ИСТОЧНИК ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ <i>Спирина Виктория Леонидовна, Исидоров Валерий Алексеевич</i></p>	36
<p>ПРИМЕНЕНИЕ СИСТЕМ НЕОНОЛ АФ 9-10 – ВОДА И НЕОНОЛ АФ 9-10 – ВЫСАЛИВАТЕЛЬ – ВОДА В ЭКСТРАКЦИИ <i>Шильковская Дарья Олеговна, Елохов Александр Михайлович</i></p>	38
<p>ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МОЛИБДЕНА (VI) В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ АНТИПИРИН – АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ВОДА <i>Щербинин Евгений Андреевич, Аликина Екатерина Николаевна</i>.....</p>	39

Секция НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

<p>ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ АКРИЛАТНЫХ ТЕРПОЛИМЕРОВ, СНИЖАЮЩИХ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ <i>Воронина Наталья Сергеевна, Нечаев Антон Игоревич, Стрельников Владимир Николаевич</i></p>	41
--	----

МЕТАЛЛОКСИДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ <i>Зубарев Алексей Максимович, Иванов Пётр Алексеевич</i>	43
ИЗУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СИСТЕМЫ НЕОНОЛ АФ 9-9/АБСК <i>Иванчина Екатерина Алексеевна, Щербань Марина Григорьевна</i>	44
ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ КАРБОНАТОВ КАЛИЯ <i>Калинина Татьяна Игоревна, Шавкунов Сергей Павлович</i>	46
СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНКИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ПОСЛЕ РАЗЛИЧНЫХ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ <i>Кондратьев Михаил Валерьевич</i>	48
УСТАНОВЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПРОТОНООБМЕННЫХ СЛОЕВ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА <i>Корнилицын Андрей Романович, Якимов Александр Сергеевич, Черняков Илья Юрьевич, Петухов Игорь Валентинович, Семенова Оксана Рифовна</i>	50
ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРОВ ФУЛЛЕРЕНА C ₆₀ В СЕРОУГЛЕРОДЕ ПРИ 298,15 К <i>Крушева Мария Анатольевна, Соловьев Сергей Николаевич</i>	54
КОРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ЭНТАЛЬПИЯМИ РАСТВОРЕНИЯ, ЭНТАЛЬПИЯМИ ПЕРЕНОСА И ДИПОЛЬНЫМИ МОМЕНТАМИ МОЛЕКУЛ ДЛЯ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА <i>Крушева Мария Анатольевна, Соловьев Сергей Николаевич</i>	56
СПОСОБ МОРФОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ ИЗ НОЖЕН БАЯНОВСКОГО МОГИЛЬНИКА ПЕРМСКОГО КРАЯ <i>Курунова Екатерина Александровна, Иванов Петр Алексеевич, Каменщиков Олег Юрьевич, Данич Андрей Васильевич</i>	59
ТЕРМИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА СТЕКЛО-БАЗАЛЬТОВЫЕ ОБРАЗЦЫ <i>Леонов Константин Викторович, Корзанов Вячеслав Сергеевич</i>	61
ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ НА pH ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ МОНТМОРИЛЛОНИТОВОЙ ГЛИНЫ <i>Мырзина Наталья Ивановна, Щербань Марина Григорьевна, Середин Валерий Викторович</i>	64
ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ НА ПРОЦЕСС ГИДРОЛИЗА ТЕОС В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТНОГО КАТАЛИЗАТОРА <i>Норова Анна Андреевна, Жикина Людмила Алексеевна</i>	65
СИНТЕЗ ФТОРОСФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ I ГРУППЫ <i>Пинегина Ольга Александровна, Пермяков Павел Александрович, Козен Аркадий Леонидович, Маркин Игорь Владимирович</i>	67
ОЦЕНКА ЗАЩИТНОГО ЭФФЕКТА ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ НА ОСНОВЕ ТРИАДИАЗОЛА МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ <i>Поздеева Анастасия Владимировна, Шавкунов Сергей Павлович, Чернов Дмитрий Викторович</i>	69

ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ КАРБОСИЛИЦИДА ТИТАНА <i>Пономарева Анна Евгеньевна, Фирсова Ольга Александровна, Пантелеева Виктория Вячеславовна, Шеин Анатолий Борисович</i>	70
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АТМОСФЕРЫ НА ПРОЦЕССЫ ИОННОЙ ДИФФУЗИИ ТИТАНА В КРИСТАЛЛ НИОБАТА ЛИТИЯ <i>Семенихина Ирина Сергеевна, Минкин Александр Михайлович</i>	72
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНОДИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГИ В РАСТВОРАХ ЩАВЕЛЕВОЙ И ЛИМОННОЙ КИСЛОТ <i>Сидорова Ирина Петровна, Шавкунов Сергей Павлович</i>	74
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ ТЕТРАФТОРБОРАТОВ 1,1-ДИМЕТИЛПИРРОЛИДИНИЯ В АЦЕТОНИТРИЛЕ <i>Трухина Ольга Дмитриевна, Стаханова Светлана Владленовна</i>	77
НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА КАК РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ <i>Устинов Андрей Юрьевич, Горбунова Марина Николаевна, Кондрашова Наталья Борисовна</i>	78
ВЛИЯНИЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА И ХЛОРИДА НАТРИЯ НА ОСАЖДЕНИЕ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ <i>Чащухина Анна Дмитриевна, Кистанова Наталья Сергеевна</i>	79
КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИЛИЦИДА ЖЕЛЕЗА В СЕРНО- И СОЛЯНОКИСЛЫХ СРЕДАХ <i>Шадрин Кирилл Владимирович, Путулян Диана Артуровна, Пантелеева Виктория Вячеславовна, Шеин Анатолий Борисович</i>	80
Секция ОРГАНИЧЕСКОЙ И ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	
RESEARCH OF HEAVY METALS CONTENT OF <i>CHLORELLA VULGARIS</i> SUSPENSION <i>Alrifaei Abdulrahman</i>	82
APPLICATION OF PHOTOMETRY FOR QUANTIFICATION OF HERBAL MEDICINES <i>Kasyanov Zakhar Vyacheslavovich, Al-Kinani Ammar Imad Abdulzahra, Alkhudairi Omalbanin Mahdi Abdulhadi, Maiber Zahraa Fadil Alwan</i>	84
ПРОБЛЕМЫ ОЦЕНКИ СОСТАВА ФАСОВАННЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ СБОРОВ <i>Агамырадова Огултач, Бзени Ахмед Салим Ясин, Рашид Эйд Юссеф Эйд, Касьянов Захар Вячеславович</i>	85
МОДИФИКАЦИЯ КАУЧУКОВ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫМИ СМОЛАМИ <i>Бажов Евгений Алексеевич</i>	88
ВЛИЯНИЕ МИКРОЧАСТИЦ СИЛЬВИНИТА НА ПАТОГЕННУЮ МИКРОФЛОРУ <i>Васильева Елизавета Николаевна, Баландина Светлана Юрьевна, Колтаков Андрей Иосифович</i>	89
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1 <i>H</i> -ПИРРОЛ-2,3-ДИОНОВ С 4-ГИДРОКСИХИНОЛИН-2(1 <i>H</i>)-ОНАМИ <i>Вильданова Анна Сергеевна, Дмитриев Максим Викторович, Масливец Андрей Николаевич</i>	91

РАЗРАБОТКА И ВАЛИДАЦИЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФЛАВОНОИДОВ В ТРАВЕ ПУПАВКИ КРАСИЛЬНОЙ <i>Гараева Диана Рушановна, Касьянов Захар Вячеславович</i>	92
СИНТЕЗ ЛУПАНОВЫХ α,β -АЛКЕННИТРИЛОВ НА ОСНОВЕ ДИГИДРОБЕТУЛИНА <i>Дубова Мария Дмитриевна, Назаров Михаил Андреевич, Толмачева Ирина Анатольевна, Гришко Виктория Викторовна</i>	93
СИНТЕЗ НОВОГО ХРОМОФОРА D- π -A ТИПА, ВКЛЮЧАЮЩЕГО ТРИЦИАНОФУРАНОВЫЙ (ТСФ) И 1-АЗАИНДОЛИЗИНОВЫЙ ФРАГМЕНТЫ <i>Ермолов Денис Артемович, Чухланцева Анна Николаевна, Шкляева Елена Викторовна, Абашев Георгий Георгиевич</i>	95
СИНТЕЗ НОВОГО PUSH-PULL ХРОМОФОРА НА ОСНОВЕ 2,6-ДИЗАМЕЩЕННОГО 4Н-ПИРАН-4-ОНА <i>Завьялова Надежда Владимировна, Шкляева Елена Викторовна, Абашев Георгий Георгиевич</i>	96
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 5-АРИЛ-4-ТРИХЛОРАЦЕТИЛФУРАН-2,3-ДИОНОВ С <i>o</i> -ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ <i>Зорин Михаил Юрьевич, Харитоновна Светлана Сергеевна, Лисовенко Наталья Юрьевна</i>	99
ИССЛЕДОВАНИЕ СООБЩЕСТВ МИКРОМИЦЕТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР, ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ИХ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ <i>Имайкина Регина Римовна, Баландина Светлана Юрьевна, Лисовенко Наталья Юрьевна</i> .	100
ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЗАПАСОВ ПЛОДОВ РЯБИНЫ, АРОНИИ, ШИПОВНИКА, БОЯРЫШНИКА, ПРОИЗРАСТАЮЩИХ В ПЕРМСКОМ КРАЕ <i>Касимова Алиса Альбертовна, Плешакова Софья Юрьевна, Касьянов Захар Вячеславович</i> .	101
ПРОТИВОМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 6-АРИЛ-5-ТРИХЛОРАЦЕТИЛДИОКСИН-4-ОНОВ <i>Кострицкая Анна Павловна, Баландина Светлана Юрьевна, Лисовенко Наталья Юрьевна</i>	103
РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ДВУХСЛОЙНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО КОНДЕНСАТОРА С УВЕЛИЧЕННЫМ РАБОЧИМ НАПРЯЖЕНИЕМ И РАСШИРЕННЫМ ТЕМПЕРАТУРНЫМ ИНТЕРВАЛОМ ЭКСПЛУАТАЦИИ <i>Кочетов Иван Иванович, Маслоченко Иван Александрович, Стаханова Светлана Владленовна</i>	104
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3,3'-(1, 3- и 1,4-ФЕНИЛЕН)БИС(1-АРИЛПРОП-2-ЕН-1-ОНОВ) С МЕТИЛ-1-БРОМЦИКЛОАЛКАНКАРБОКСИЛАТАМИ И ЦИНКОМ <i>Кусакина Елена Витальевна, Максимов Марк Леонидович, Байбародских Даниил Владимирович, Никифорова Елена Александровна</i>	106
СИНТЕЗ НОВЫХ ЭФФЕКТИВНЫХ ИНГИБИТОРОВ ПРОДУЦЕНТОВ (p)ppGpp <i>Лесницер Юрий Константинович, Васильева Анастасия Юрьевна, Рубцов Александр Евгеньевич</i>	108
ГУАНИДИНСОДЕРЖАЩИЕ СОПОЛИМЕРЫ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ БИОЦИДНЫЕ АГЕНТЫ <i>Мальцев Александр Александрович, Горбунова Марина Николаевна</i>	109

<p>СИНТЕЗ 1-БЕНЗОИЛАМИНОСПИРОАЗЕТИДИН-2-ОНОВ РЕАКЦИЕЙ РЕФОРМАТСКОГО МЕТИЛ 1-БРОМЦИКЛОГЕКСАНКАРБОКСИЛАТОВ С ЦИНКОМ И БЕНЗОИЛГИДРАЗОНАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ <i>Мальцева Елена Эритавровна, Байбародских Даниил Владимирович, Никифорова Елена Александровна</i>.....</p>	111
<p>ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1Н-ПИРРОЛ-2,3-ДИОНОВ С ИЛИДАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ИЗ АЗА-ГЕТЕРОЦИКЛОВ <i>Муранова Мария Михайловна, Галеев Андрей Русланович, Дмитриев Максим Викторович, Масливец Андрей Николаевич</i></p>	114
<p>ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-АРИЛ-7,7-ДИМЕТИЛ-5-ОКСО-5,6,7,8-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИН-4- КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С (2-ФЕНИЛЭТИЛ)ГИДРАЗИНОМ <i>Овчинников Дмитрий Сергеевич, Шуруп Сергей Николаевич</i>.....</p>	115
<p>СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ 6,7-ДИМЕТОКСИ И 6,7-ДИЭТОКСИ- ЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРОХЛОРИДОВ АМИДОВ РЯДА 2-(3,3-ДИАЛКИЛ-3,4- ДИГИДРОИЗОХИОЛИН-1-ИЛ)-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ БЕНЗО[<i>f</i>]АНАЛОГОВ <i>Перетягин Дмитрий Алексеевич, Михайловский Александр Георгиевич, Рудакова Ирина Павловна, Старкова Алла Валентиновна</i></p>	116
<p>ДИФЕНИЛЙОДОНИЙ БИС(ПЕРФТОРЭТИЛ)ТРИФТОРФОСФАТ: НОВЫЙ КАТИОННЫЙ ФОТОИНИЦИАТОР <i>Пермяков Павел Александрович, Пинегина Ольга Александровна, Козен Аркадий Леонидович, Маркин Игорь Вячеславович</i></p>	117
<p>ПОЛИКОМПОНЕНТНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ МЕЗИТИЛЕНА С ИЗОМАСЛЯНЫМ АЛЬДЕГИДОМ И НИТРИЛАМИ <i>Хабаров Павел Николаевич, Глушков Владимир Александрович</i>.....</p>	119
<p>СИНТЕЗ 2-ПИРИДИЛИДЕН-4-МЕТИЛТИО-5-(2-ЦИАНОЭТИЛ)-1,3-ДИТИОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ МЕЗОИОННОЙ СОЛИ <i>Халафеева Ольга Фанисовна, Шкляева Елена Викторовна, Абашев Георгий Георгиевич</i>.....</p>	120
<p>ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-АРИЛ-4,5-ДИМЕТОКСИКАРБОНИЛ-1Н- ПИРРОЛ-2,3-ДИОНОВ С 3,3-ДИАМИНОАКРИЛОНИТРИЛАМИ <i>Шкатов Никита Вадимович, Силайчев Павел Сергеевич</i>.....</p>	122
<p>СИНТЕЗ НОВОГО 4'-ЗАМЕЩЕННОГО СТИЛЬБЕН-4-КАРБАЛЬДЕГИДА, СОДЕРЖАЩЕГО ТРЕТ-БУТИЛДИМЕТИЛСИЛИЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ <i>Якушева Александра Борисовна, Чухланцева Анна Николаевна, Слободинюк Дарья Геннадьевна, Шкляева Елена Викторовна, Абашев Георгий Георгиевич</i>.....</p>	124

Секция АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ВОДНАЯ РАССЛАИВАЮЩАЯСЯ СИСТЕМА АНТИПИРИНА И САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МАКРОКОЛИЧЕСТВ ИТТРИЯ (III)

Бахарева Екатерина Павловна, Дёгтев Михаил Иванович, Мельников Павел Викторович
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

В работе представлены сведения об экстракции макроколичеств иттрия (III) в водной расслаивающейся системе, содержащей антипирин (АП), салициловую кислоту (СК), азотную и нитрат натрия. Ранее [1] было установлено, что АП и СК взятые в концентрациях, моль/л: АП – 0,40; СК – 0,30; HNO_3 – 0,01-0,10 и помещённые в градуированные пробирки на 20 мл с притёртыми пробками при нагревании на водяной бане до 85-90°C и перемешивании 4-5 раз по 1 минуте в течение 15 минут образуют две фазы. Нижняя фаза (ОФ), объёмом 1,6-1,8 мл, содержит соль салицилата антипириния, которая и является фазообразователем и способна экстрагировать ионы иттрия (III). Верхняя водная фаза (ВФ) состоит из непрореагировавших между собой АП и СК. При этом, если ВФ содержит ионы иттрия (III), то последние образуют с АП и СК комплекс, извлекающийся в ОФ. Действительно, на рисунке приведена кривая экстракции иттрия из водной фазы в зависимости от концентрации HNO_3 , нитрата натрия, взятого в качестве высаливателя и NaOH для повешения pH раствора. На рисунке на оси ординат показана точка в кружке, которая показывает степень извлечения нитрата иттрия (63,0%) при полном отсутствии HNO_3 в водной фазе. При этом, если в ВФ добавить соль NaNO_3 в концентрации 2 моль/л, то степень извлечения катиона Y^{3+} повышается до 89,0%. И далее, добавляя в систему азотную кислоту различной концентрации от 0,01 до 0,1 моль/л, степень извлечения иттрия (III) резко уменьшается и, при $C(\text{HNO}_3)$, равной 0,1 моль/л, $E(\text{Y}^{3+})$, % = 5,0%. В то же время введение в систему NaOH (кривая 2) или уротропиновый буферный раствор с pH равным 5,0 и 5,5 (кривая 4 и 3) обеспечивает количественное извлечение ионов иттрия (III).¹

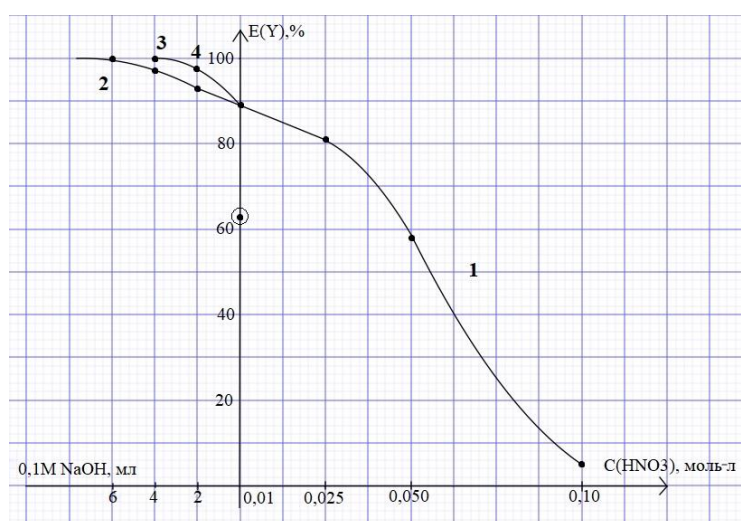


Рис. Влияние концентрации HNO_3 (1), NaOH (2) и уротропинового буферного раствора при pH=5,5 (3) и pH=5,0 (4)

В оптимальных условиях извлечения комплекса иттрия (III) при pH=5,5 (уротропиновый буферный раствор) была построена изотерма экстракции Y^{3+} согласно зависимости: $C(Y^{3+} \text{ в ОФ}) - C(Y^{3+} \text{ в ВФ})$. Установлено, что максимальное извлечение иттрия в ОФ (17,1 мл 0,1М) наблюдается при его концентрации в водной фазе 18,0 мл 0,1 моль/л. В результате такого насыщения химическим анализом установлено отношение СК : $Y^{3+} = 2 : 1$ и АП : $Y^{3+} = 2 : 1$. Таким образом, можно предположить, что экстрагируется комплекс состава $[Y^{3+} \cdot 2СК \cdot АП \cdot NO_3^-] \times АП \cdot НСК$, то есть сольватированный одной молекулой соли АП·НСК.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Алексеева А. А., Бородулина Н. Д., Дёгтев М. И. Об экстракции макроколичеств железа (III) в расслаивающихся системах антипирин-бензойная (салициловая) кислоты-вода / Вестник Пермского университета. Серия Химия, 2017. Т 7, №1. С. 28-36.

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ ЦИНКА (II) В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА – ДИФЕНИЛГУАНИДИН – ВОДА

Булатова Айгуль Галимовна, Аликина Екатерина Николаевна

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Приведены результаты экстракции ионов цинка из водных растворов. В качестве экстрагента использовали органическое основание – дифенилгуанидин (ДФГ), в качестве органической кислоты была выбрана бензойная (БК).

При концентрациях компонентов 0,25 моль/л ДФГ и 0,1 моль/л БК в присутствии HCl при нагревании на водяной бане при 80 – 85°C и периодическом интенсивном перемешивании наблюдается расслаивание водной фазы. Максимальное извлечение цинка (II) в этих условиях составило 68% (рис. 1).

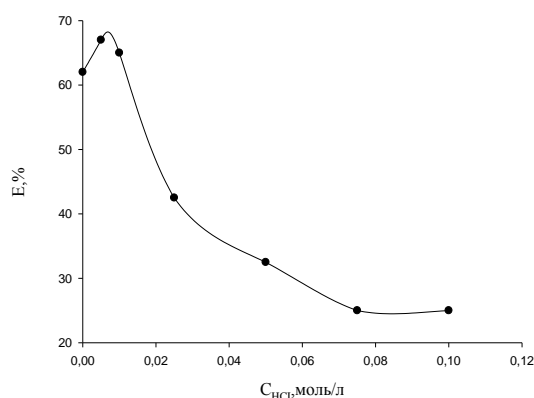


Рис. 1. Распределение ионов цинка (II) в расслаивающейся системе БК – ДФГ – HCl – вода в зависимости от кислотности среды; $C_{Zn} = 0,01$ моль/л; $C_{ДФГ} = 0,25$ моль/л; $C_{БК} = 0,1$ моль/л; $V_{общ} = 10$ мл

Как видно из рис. 1, введение в систему хлороводородной кислоты приводит к незначительному повышению степени извлечения цинка; при дальнейшем увеличении

концентрации кислоты ($> 0,005$ моль/л) экстракция цинка снижается, а при $C_{HCl} > 0,1$ моль/л система гомогенизируется.

В ходе работы, было изучено влияние концентраций органических реагентов на степень извлечения цинка. Выяснилось, что введение ДФГ повышает степень извлечения цинка (рис. 2), максимальная экстракция цинка наблюдается при концентрации ДФГ 0,5 моль/л и составляет 97%. При введении в систему 0,05 моль/л NaOH, экстракция становится количественной.

Обнаружено, что изменение концентрации БК влияет на степень извлечения цинка. Увеличение количества БК от 0,1 до 0,3 моль/л приводит к увеличению извлечения цинка (рис. 3); дальнейшее повышение концентрации бензойной кислоты в системе снижает степень извлечения ионов металла вследствие выделения избытка кислоты в виде кристаллов.

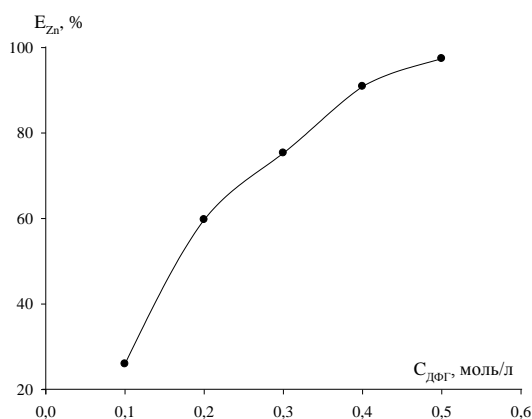


Рис. 2. Распределение ионов цинка (II) в расслаивающейся системе БК – ДФГ – вода в зависимости от концентрации ДФГ; $C_{БК} = 0,1$ моль/л, $C_{Zn} = 0,01$ моль/л, $V_{ОБЩ} = 10$ мл

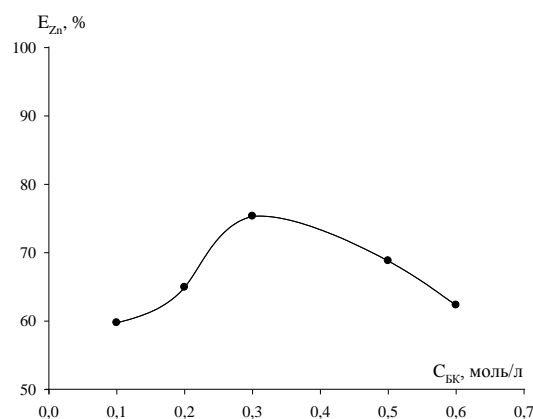


Рис. 3. Распределение ионов цинка (II) в расслаивающейся системе БК – ДФГ – вода в зависимости от концентрации БК; $C_{ДФГ} = 0,25$ моль/л, $C_{Zn} = 0,01$ моль/л, $V_{ОБЩ} = 10$ мл

Таким образом, на кривой экстракции цинка в зависимости от концентрации бензойной кислоты наблюдается максимум. Исходя из выше написанного, оптимальной концентрацией БК является 0,3 моль/л.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ КОБАЛЬТА (II) В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА – ДИФЕНИЛГУАНИДИН – ВОДА

Булатова Айгуль Галимовна, Аликина Екатерина Николаевна

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Экстракция имеет важное значение в аналитической химии для экспрессного концентрирования и определения большого числа элементов. Поиск новых экстрагентов и экстракционных систем является актуальной задачей. Среди экстрагентов в качестве органических оснований часто используются органические амины. В нашей работе в качестве органического основания мы использовали дифенилгуанидин (ДФГ).

Так как дифенилгуанидин [1] способен образовывать с органическими кислотами соли, ограниченно растворимые в воде, то он может выступать в качестве компонента расслаивающихся систем, в которых расслаивание основано на кислотно-основном взаимодействии исходных компонентов.

В данной работе изучена экстракция ионов кобальта (II) в расслаивающейся системе бензойная кислота (БК) – дифенилгуанидин – вода. Максимальное извлечение Co (II) при этом составляет 70 % (рис. 1).

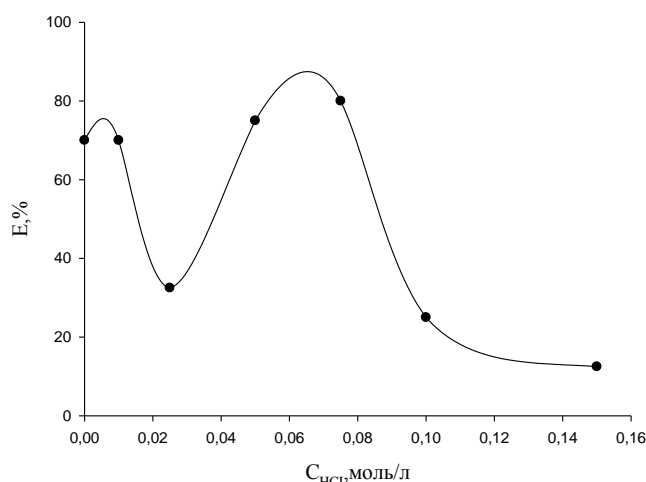


Рис. 1. Распределение ионов кобальта (II) в расслаивающейся системе БК – ДФГ – HCl – вода в зависимости от кислотности среды $C_{Co} = 0,01$ моль/л; $C_{ДФГ} = 0,25$ моль/л; $C_{БК} = 0,1$ моль/л; $V_{Общ} = 10$ мл

Введение в систему хлороводородной кислоты приводит к незначительному увеличению степени извлечения ионов кобальта (рис. 1). Стоит отметить, что при введении HCl понижается вязкость органической фазы, что облегчает работу с ней. При увеличении концентрации хлороводородной кислоты более 0,075 моль/л экстракция кобальта снижается, а при $C_{HCl} > 0,15$ моль/л система гомогенизируется вследствие образования хлоридной соли ДФГ, которая хорошо растворима в воде. Таким образом, расслаивание органической фазы наблюдается при концентрации хлороводородной кислоты 0,01 – 0,15 моль/л.

Также было исследовано влияние концентрации органических реагентов на степень извлечения кобальта. Из рис. 2 видно, что введение ДФГ повышает степень извлечения кобальта. Максимальная экстракция кобальта наблюдается при концентрации ДФГ 0,5 моль/л и составляет 88%. При введении в систему 0,05 моль/л NaOH, экстракция становится количественной.

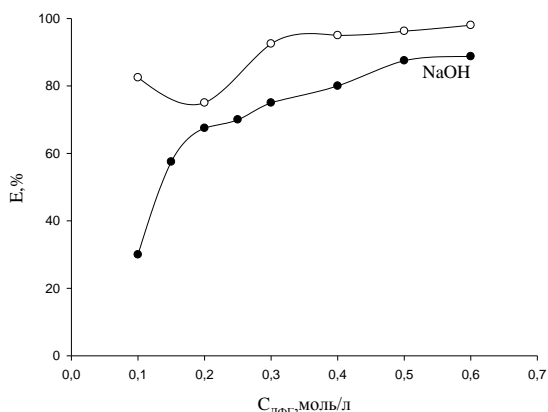


Рис.2. Распределение ионов кобальта (II) в расслаивающихся системах БК – ДФГ – вода и БК – ДФГ – NaOH – вода в зависимости от концентрации ДФГ; $C_{БК} = 0,1$ моль/л; $C_{NaOH} = 0,05$ моль/л; $C_{Co} = 0,01$ моль/л, $V_{Общ} = 10$ мл

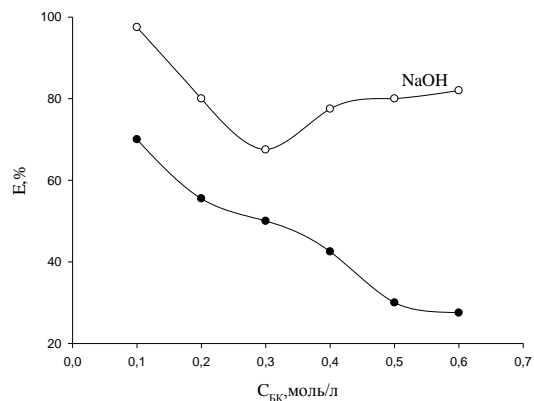


Рис. 3. Распределение ионов кобальта (II) в расслаивающихся системах БК – ДФГ – вода и БК – ДФГ – NaOH – вода в зависимости от концентрации БК; $C_{ДФГ} = 0,25$ моль/л; $C_{NaOH} = 0,05$ моль/л; $C_{Co} = 0,01$ моль/л; $V_{Общ} = 10$ мл

Повышение концентрации бензойной кислоты отрицательным образом сказывается на эффективности экстракции кобальта как в отсутствие, так и в присутствии гидроксида натрия (рис. 3). При высоких концентрациях БК повышается вязкость органической фазы, а в дальнейшем кислота выделяется в системе в виде кристаллов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Медяник Р.Л., Леонтьева Е.В. Дифенилгуанидин – перспективный реагент для извлечения золота, серебра при переработке технологических отходов // Национальная ассоциация ученых. – 2015. – Вып. 13. – С.117 – 118.

ФАЗОВЫЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ЦИТРАТ ИЛИ ТАРТРАТ НАТРИЯ – НЕОНОЛ АФ 9-10 – ВОДА

*Глазунова Александра Федоровна, Елохов Александр Михайлович,
Денисова Светлана Александровна*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Широкое распространение в практике аналитической химии получили экстракционные системы, не содержащие органический растворитель, например, системы на основе водорастворимых полимеров (полиэтиленгликоля, поли-N-винилпирролидона), а также неионных (оксиэтилированных алкилфенолов и первичных спиртов); анионных (алкилсульфатов и алкилсульфонатов) и катионных (четвертичных аммониевых солей) ПАВ. Расслаивание в таких системах возможно в результате высаливания их из водных растворов неорганическими солями, анионы которых могут обладать комплексообразующей способностью в отношении ионов металлов, что позволяет расширить перечень экстрагируемых ионов металлов. В настоящей работе исследована возможность концентрирования ионов металлов в системах, содержащих неионное оксиэтилированное ПАВ неонол АФ 9-10 (оксиэтилированные нонилфенолы, $C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{10}H$), а также цитрат и тартрат натрия в качестве высаливателя.

На первом этапе изотермическим методом сечений изучены фазовые равновесия в системах цитрат натрия – неонол АФ 9-10 – вода и тартрат натрия – неонол АФ 9-10 – вода при 25°C. Фазовые диаграммы обеих систем имеют одинаковую топологию, обнаружены области ненасыщенных растворов, расслаивания, монотектичного равновесия, кристаллизации 5,5-водного цитрата натрия, дигидрата тартрата натрия и безводных солей. Область расслаивания расположена вблизи вершины воды (максимальное содержание воды в расслаивающихся смесях 89 % в системе с цитратом натрия, 87 % в системе с тартратом натрия) и смещена к бинарной системе цитрат (или тартрат) натрия – вода, что позволяет осуществлять экстракцию из достаточно разбавленных растворов. Экспериментально установлено, что расслаивание в обеих системах сохраняется при содержании более 2,0 моль/л гидроксида натрия. При содержании серной или хлороводородной кислоты более 0,75 моль/л в системе с цитратом натрия наблюдается гомогенизация расслаивающихся смесей, вероятно, вследствие протонирования ПАВ, в системе с тартратом натрия введение неорганических кислот приводит к образованию осадков, вероятно, винной кислоты.

В оптимальных концентрационных условиях, исследовано распределение кадмия, меди (II), цинка, свинца и железа (III), образующих устойчивые цитратные и тартратные комплексы в зависимости от содержания гидроксида натрия (в системах с цитратом и тартратом натрия)

и серной кислоты (в системе с цитратом натрия). Экстракция в кислых средах, вероятно, осуществляется по анионообменному механизму с участием протонированной формы неонала АФ 9-10, при этом образование сильно гидратированных высокозарядных анионных комплексных соединений изученных ионов металлов обуславливает их низкую степень извлечения. В щелочных средах также не наблюдается количественное извлечение ионов исследованных металлов, в большинстве случаев с ростом содержания гидроксида натрия степень извлечения незначительно уменьшается, что связано с установлением в экстракционных системах сложных равновесий между гидроксокомплексами и цитратными (или тартратными) анионными комплексами.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СКАНДИЯ С ПИРОКАТЕХИНОВЫМ ФИОЛЕТОВЫМ В ПРИСУТСТВИИ КАТАМИНА АБ

Голдобина Татьяна Ивановна, Денисова Светлана Александровна

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Известно, что введение катионогенных ПАВ в определенных концентрациях в цветную реакцию ионов металлов с некоторыми хромофорными реагентами может приводить к существенному улучшению аналитических характеристик. Этот прием дает возможность увеличения контрастности реакции за счет значительных батохромных сдвигов, и существенно повышает коэффициенты молярного погашения [1]. Наиболее полно изучено комплексообразование катионов металлов с органическими красителями в присутствии индивидуальных ПАВ – цетилпиридиния (ЦП), цетилтриметиламмония (ЦТА) и др. [2]. Растворы комплексов металлов с красителями трифенилметанового ряда и оксифлуоронами, образующимися в присутствии этих ПАВ, обладают ценными фотометрическими свойствами, имеют высокие молярные коэффициенты погашения и благодаря этому широко используются в фотометрическом анализе для определения следов металлов в различных материалах [3]. Исследования, проведенные в последние годы, показали, что для модифицирования фотометрических реакций хорошо зарекомендовало себя промышленно выпускаемое КПАВ – хлорид алкилбензилдиметиламмония (катамин АБ, Кат) [4]. Введение его в реакцию скандия с хромазуолом S на порядок увеличивает коэффициент молярного светопоглощения.

В связи с этим представляло интерес исследовать закономерности комплексообразования скандия в присутствии катамина АБ с другим представителем трифенилметанового ряда – пирокатехиновым фиолетовым (ПКФ).

Катамин АБ (алкилдиметилбензиламмоний хлорид, $[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl$, где $n = 10-18$), относится к классу четвертичных аммониевых оснований, используется в качестве дезинфицирующего средства, дезодоранта, альгедида, гидрофобизатора, а также в экстракции ацидокомплексов металлов.

Изучены спектры светопоглощения пирокатехинового фиолетового и его комплексов со скандием в двойной системе и в присутствии катамина АБ при различных значениях pH и соотношениях компонентов. Установлено, что оптимальным для комплексообразования Sc с ПКФ является интервал pH 6-6,4. Контрастность реакции составляет при этом 180-190 нм. При введении ПАВ в раствор ПКФ в интервале pH, оптимальном для комплексообразования со скандием, существенных изменений оптических характеристик красителя по сравнению с его водным раствором не наблюдается.

Введение катамина АБ в двойную систему приводит к bathochromному сдвигу λ_{\max} комплексов, увеличивая контрастность реакции до 234 нм. Почти двукратное увеличение светопоглощения комплекса по сравнению с двойной системой наблюдается при pH 5,80.

Исследована зависимость оптической плотности комплексов от концентрации катамина АБ и времени выдерживания. Установлено, что оптимальная концентрация катамина АБ составляет $5,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что примерно в 20 раз выше ККМ. Равновесие в комплексах ПКФ – Sc, ПКФ – Sc – Кат устанавливается через 30 минут после сливания. Методами насыщения и изомолярных серий изучено соотношение Sc : ПКФ в системах Sc – ПКФ и Sc – ПКФ – ПАВ. Введение ПАВ приводит к разрушению существующих комплексов с соотношением Sc : ПКФ 2:1 и увеличению числа координированных лигандов, с образованием комплексов с соотношением 1:1. Данный эффект можно связать с частичной дегидратацией иона металла и органического реагента.

При pH 5,80 построены градуировочные графики для систем ПКФ – Sc и ПКФ – Sc – Кат и рассчитаны молярные коэффициенты светопоглощения, представленные в таблице. Методом Бабко определены условные константы устойчивости.

Таблица.

Оптические характеристики комплексов ПКФ – Sc и ПКФ – Sc – Кат

Система	λ , нм	ϵ	β^2
ПКФ – Sc	578	$3,5 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^6$
ПКФ – Sc – Кат	666	$7,22 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^{10}$

Полученные результаты наглядно свидетельствуют о преимуществах спектрофотометрического определения скандия с пирокатехиновым фиолетовым в присутствии катамина АБ.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. О механизме действия катионных поверхностно-активных веществ в системах органический реагент-ион металла-ПАВ / С.Б. Саввин, Р.К. Чернова, В.В. Белоусова. – Текст: непосредственный // Журн. аналит. химии. – 1978. – Т.33. – №8. – С.1473-1480.
2. Взаимодействие молибдена(VI) с пирогаллоловым красным и бромпирогаллоловым красным в присутствии поверхностно-активных веществ / В.М. Иванов, А.М. Мамедова, С.А. Ахмедов. – Текст : непосредственный // Вестн. Моск. ун-та Сер. 2 Химия. – 2003. – Т. 44. – № 4. С. 253-257.
3. Трехкомпонентные комплексы алюминия, галлия, индия, скандия, тория с пирокатехиновым фиолетовым и цетилтриметиламмонием / В.Н. Тихонова, О.К. Павлова. – Текст : непосредственный // Журн. аналит. химии. 1982. – Т.37. – №10. – С.1809- 1814.
4. Комплексообразование ионов меди (II), алюминия и циркония с хромазуолом S в присутствии катамина АБ / С.А. Денисова, А.Е. Леснов. – Текст : непосредственный // Вестн. Пермск. ун-та. Серия Химия. – 2018. – Т.8. – Вып. 1. – С.39-53.

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ БИС(АЛКИЛПОЛИОКСИЭТИЛЕН) ФОСФАТ КАЛИЯ – ХЛОРИД АЛКИЛБЕНЗИЛДИМЕТИЛАММОНИЯ – НЕОРГАНИЧЕСКАЯ КИСЛОТА – ВОДА

Дылдина Юлия Викторовна, Елохов Александр Михайлович

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Смеси катионных и анионных ПАВ, вследствие синергетических эффектов в их водных растворах, могут рассматриваться как перспективные экстрагенты ионов металлов. Ранее были изучены фазовые равновесия в системе хлорид алкилбензилдиметиламмония (катамин АБ, $[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl^-$, $n=10-18$) – бис(алкил-полиоксиэтилен)фосфат калия (оксифос Б, $[C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_6]_2POOK$, $n=8-10$) – вода и установлено, что минимальными температурами расслоения обладают смеси ПАВ с соотношением катамин АБ : оксифос Б = 32,5 : 67,5 (далее КО-67,5). Изучение экстракции ионов металлов при 50°C показало, что смесь ПАВ имеет преимущество перед использованием отдельных ПАВ для ионов металлов, извлекающихся из кислых сред в виде галогенидных и тиоцианатных ацидокомплексов.

Однако, осуществление экстракции при комнатной температуре имеет ряд преимуществ, в том числе более простое аппаратное оформление, поэтому в работе исследованы закономерности высаливания смеси КО-67,5 неорганическими солями при 25°C методом изотермического титрования. Установлено, что высаливающая способность кислот увеличивается в ряду: $H_2SO_4 < HCl < HClO_4 \approx HNO_3$, что свидетельствует о том, что величина высаливающей способности обратно пропорциональна абсолютной величине энергии Гиббса гидратации аниона кислоты. КО-67,5 высаливается неорганическими кислотами лучше, чем исходные ПАВ, что может быть связано с наличием в растворе смешанных мицелл, являющихся более гидрофобными, чем исходные ПАВ, поэтому осуществление экстракции с КО-67,5 позволит использовать более разбавленные растворы и получить более высокие коэффициенты распределения ПАВ в экстракционной системе.

С целью демонстрации экстракционных возможностей системы КО-67,5 – неорганическая кислота – вода при комнатной температуре исследовано распределение железа (III), таллия (III), индия, галлия, кадмия и лантана в зависимости от концентрации серной и хлороводородных кислот. В системе с серной кислотой количественно извлекается только кадмий, степень извлечения таллия (III), железа (III) и индия уменьшается с ростом концентрации кислоты, максимальные значения равны 74%, 61% и 46% соответственно. В присутствии хлороводородной кислоты кадмий и таллий (III) извлекается количественно. Максимальные степени извлечения остальных изученных ионов металлов: железо (III) – 62%, индий – 47%, лантан – 38 %, галлий – 15 %.

Образованный взаимодействием катионного и анионного ПАВ, ассоциат в слабокислых растворах выступает катионообменным экстрагентом и концентрирует катионы металлов за счет образования малорастворимых в воде соединений с анионом оксифоса Б. При этом увеличение кислотности приводит к падению степени извлечения за счет увеличения конкуренции с ионом водорода за реагент. В системе с хлороводородной кислотой для ионов металлов способных экстрагироваться в форме галогенидных ацидокомплексов (железа (III), таллия (III), индия, галлия) с ростом кислотности наблюдается смена катионообменного механизма на анионообменный с участием катионов катамина АБ и протонированной формы оксифоса Б.

Таким образом, исследование высаливания и распределения ионов металлов в системе КО-67,5 – неорганическая кислота – вода показало, что КО-67,5 проявляет синергетические эффекты, которые обуславливают увеличение высаливающей способности кислот и экстракционной способности в сравнении с отдельными ПАВ.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОДУКТОВ ГЛУБОКОЙ ТЕРМООКСИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Заровная Алина Александровна

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

Мировое производство пластмасс превышает 350 млн тонн в год, и эта цифра растет со скоростью более чем на 8 % в год [1]. Хотя полимеры незаменимы в качестве материала для современных технологий, столь широкое их применение делает проблему утилизации пластика приоритетной для человечества. Как правило, пластиковые отходы могут быть захоронены, механически переработаны, химически переработаны или сожжены для выделения тепла, которое можно использовать для выработки электроэнергии [2]. Идея химической переработки заключается в использовании пластиковых отходов в качестве сырья для процесса, который превращает использованные полимеры в низкомолекулярные химические вещества с добавленной стоимостью [3]. В настоящее время большая часть пластиковых отходов вывозится на свалки или сжигается, от 15 до 20 % перерабатываются механическим способом и лишь менее 1 % подвергается химической переработке [4]. Таким образом, поиск эффективной стратегии переработки полиолефинов с получением низкомолекулярных продуктов является актуальной задачей.

Целью настоящей работы было идентификация и количественное определение низкомолекулярных органических продуктов глубокой термоокислительной деструкции полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП). Продукты представляли собой вязкие жидкости или пастообразные массы. Идентификацию продуктов проводили методом хромато-масс спектрометрии проводили на приборе DSQ II GC/ MS Thermo Fisher Scientific с использованием полярной колонки TR-WAX-30m. Пробоподготовка образцов заключалась в их растворении в ацетонитриле или метаноле и отделении нерастворимых примесей (при наличии) методом центрифугирования. В случае использования ацетонитрила в качестве растворителя на хроматограммах большинства образцов наблюдалось три основных пика, соответствующих, по данным масс-спектрометрии, муравьиной, уксусной и пропионовой кислотам. При использовании метанола вследствие частичной дериватизации менее летучих кислот и образования их сложных эфиров удалось идентифицировать такие кислоты как щавелевая, 2-гидроксипропановая, ряд оксокислот. Тем не менее, основным компонентом пиролизного масла, по полученным данным, является уксусная кислота.

Количественное определение кислот проводили методом потенциометрического титрования водных вытяжек образцов на автоматическом титраторе АТП-02, Аквилон, Россия. В качестве титранта использовали 0,1 М раствор NaOH. На дифференциальной кривой можно выделить два скачка титрования, первый из которых соответствует оттитровыванию более сильной муравьиной кислоты, второй – оттитровыванию суммы остальных

органических кислот. Расчеты показали, что выход уксусной кислоты при данном способе переработки полиолефинов достигает 50 % от теоретически возможного.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. V. Beghetto, R. Sole, C. Buranello, M. Al-Abkal, M. Facchin, Recent Advancements in Plastic Packaging Recycling: A Mini-Review, *Materials* (Basel). 14 (2021) 4782. <https://doi.org/10.3390/ma14174782>.
2. R. Prajapati, K. Kohli, S.K. Maity, B.K. Sharma, Potential Chemicals from Plastic Wastes, *Molecules*. 26 (2021) 1–22. <https://doi.org/10.3390/molecules26113175>
3. Z.O.G. Schyns, M.P. Shaver, Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review, *Macromol. Rapid Commun.* 42 (2021) 1–27. <https://doi.org/10.1002/marc.202000415>.
4. I. Vollmer, M.J.F. Jenks, M.C.P. Roelands, R.J. White, T. van Harmelen, P. de Wild, G.P. van der Laan, F. Meirer, J.T.F. Keurentjes, B.M. Weckhuysen, Beyond Mechanical Recycling: Giving New Life to Plastic Waste, *Angew. Chemie – Int. Ed.* 59 (2020) 15402–15423. <https://doi.org/10.1002/anie.201915651>.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО РЕАГЕНТА «ФМ-1» С ИОНАМИ Y(III)

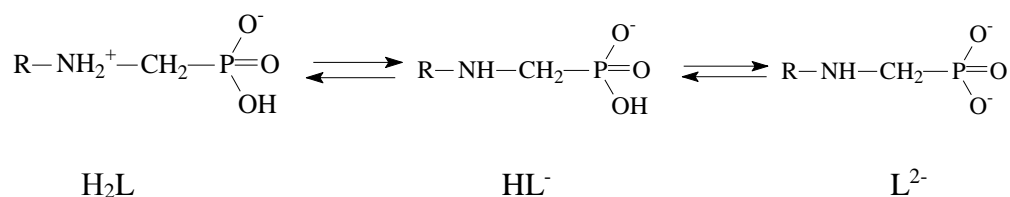
*Кариева Лейсан Мидхатовна¹, Юминова Александра Александровна¹,
Чеканова Лариса Геннадьевна²*

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

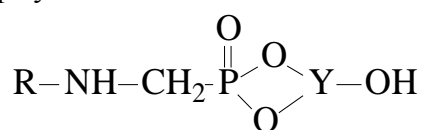
²Институт технической химии УрО РАН (филиал ПФИЦ УрО РАН), Пермь, Россия

Одним из перспективных методов извлечения малых количеств РЗЭ, прежде всего для получения коллективных концентратов из технологических растворов является ионная флотация (ИФ) [1–2]. Для ИФ наиболее перспективны собиратели, при взаимодействии с которыми ионы металлов образуют структуры, обладающие высокой устойчивостью [3]. Наибольший интерес представляют соединения, имеющие в своем составе гетероатомы, способные к образованию комплексных соединений. Трехвалентные лантаноиды образуют большое число комплексов с органическими лигандами, чаще с кислород- и/или азотсодержащими [4]. Известен промышленный реагент «ФМ-1», содержащий натриевые соли аминотилефосфоновых кислот и применяемый в качестве флокулянта для нефтедобычи и очистки сточных и технологических вод от взвешенных частиц и нефтепродуктов [5]. Поскольку функциональная группа «ФМ-1» содержит атомы азота, кислорода, способные к взаимодействию с ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), и длинные алкильные радикалы, придающие соединению свойства ПАВ.

«ФМ-1» является амфотерным соединением, протолитические равновесия которого можно представить следующей схемой:



Исследованы закономерности взаимодействия «ФМ-1» с ионами иттрия (III). Найдено, что высокая степень осаждения ионов иттрия с реагентом «ФМ-1» (более 99,7 %) наблюдается в достаточно широком интервале pH – от 4,0-12,0. Однако следует отметить, что при $\text{pH} \geq 7,5$ в растворе возможно соосаждение гидроксида иттрия [6]. Поэтому все закономерности осаждения изучали при значениях $\text{pH} = 4,77; 5,70; 6,85$ (использовали ацетатно-аммонийные буферные растворы). Методом насыщения установлено, что количественное связывание ионов Y^{3+} происходит уже при соотношении $[\text{Y}]:[\text{«ФМ-1»}] = [1]:[1]$. В указанном диапазоне значение pH среды существенного влияния на степень осаждения не оказывает. Методом кондуктометрического титрования ($\text{pH} 4,8 - 6,8$) установлено образование соединений в растворе с молярными соотношениями $[\text{Y(III)}]:[\text{R}] = 1:1$ и $1:2$. Соединения с найденными соотношениями были препаративно выделены и проанализированы. Результаты элементного и химического анализов подтверждают соотношение металл-реагент, равное 1:1 для обоих соединений и хорошо согласуются с теоретическими расчетами. На основании данных химического анализа, ИК-спектроскопии и элементного анализа выделенных осадков, предложена их структурная формула:



Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Lobacheva O. The method of removal yttrium (III) and ytterbium (III) from dilute aqueous solutions / O. Lobacheva, N. Dzhevaga, A. Danilov // Journal of Ecological Engineering. – 2016. – Vol. 17, No. 2. – P. 38-42. DOI:10.12911/22998993/62284.
2. Скрылев Л.Д. О флотационном выделении ионов редкоземельных элементов / Л.Д. Скрылев, В.Ф. Сазонова, В.В. Меньчук // Изв. ВУЗов. Горный журнал. – 1978. – № 4. – С. 138-140.
3. Радушев А.В. Реагенты для ионной флотации цветных металлов / А.В. Радушев, Л.Г. Чеканова, Г.В. Чернова // Цветные металлы. – 2005. – № 7. – С. 34-39.
4. Бочкарев М.Н. Органические производные редкоземельных элементов / М.Н. Бочкарев, Г.С. Калинина, Л.Н. Захаров, С.Я. Хоршев. – М.: Наука, 1989. – 232 с.
5. Евразийский патент № 014001. Способ воздействия на нефтяной пласт / А.Г. Тэслер, С.Н. Кайдалов, И.А. Перминов, И.В. Бармин, С.Е. Ильясов, Л.В. Закшевская и др. // Оpubл. 2010.
6. Шахно И.В. Химия и технология редких и рассеянных элементов: учеб. пос. / И.В. Шахно, З.Н. Шевцова, П.И. Федоров, С.С. Коровин. – М.: Высш. школа, 1976. – 360 с.

РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМАТ-ИОНОВ В СИСТЕМЕ АНТИПИРИН-СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА-ВОДА

Контнев Антон Дмитриевич, Юминова Александра Александровна, Дегтев Михаил Иванович
Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Пермь, Россия

Известно, что в результате протолитического взаимодействия между водными растворами антипирина (АП) и сульфосалициловой кислоты (ССК) происходит расслоение смеси. При соблюдении оптимальных условий расслаивания (концентрации АП и ССК в общем объёме системы соответственно равны 0,6 и 0,3 моль/л; $\text{pH} = 1,3-1,6$) и при использовании высаливателей в образовавшуюся органическую фазу могут количественно извлекаться микро- и макроколичества ионов металлов [1-3].

Для количественного извлечения микроколичеств вольфрамат-иона ($C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) необходимым значением pH является 1,38, что достигается введением соляной кислоты до общей концентрации в системе равной 0,5 моль/л. Помимо этого необходимо введение Na_2SO_4 до концентрации в системе 0,9-1,0 моль/л. При соблюдении этих условий степень извлечения вольфрамат-ионов составляет 97 %.

После разделения фаз в делительных воронках органическую фазу, в которой сконцентрирован весь вольфрам, можно подвергнуть фотометрическому анализу с использованием подходящего реагента. Пригодность реагентов была изучена путём скрининга: сначала окраску реагента сравнивали с окраской комплексного соединения вольфрама вне системы, а затем проверяли контрастность уже непосредственно в органической фазе системы.

Нами был изучен перечень из 9 реагентов (R), которые, согласно литературным данным, обладают достаточной селективностью при фотометрическом определении вольфрама: фенилфлуорон, салицилфлуорон, родамин С, магнезон, морин, пирокатехиновый фиолетовый, ФАП (4-(фенилазо) пирокатехин), ТАП (4-(2-тиазолилазо) пирокатехин) и БеТАП (4-(2-бензтиазолилазо) пирокатехин) [4].

Результаты скрининга вне системы АП – ССК показали, что наиболее подходящими реагентами являются флуороны и ТАП (таблица 1). Дополнительно было проведено сравнение окраски комплексов вольфрама с указанными реагентами при разных значениях pH . С ростом pH интенсивность окраски как самих реагентов, так и их комплексных соединений, заметно уменьшилась.

Таблица 1

Скрининг реагентов для фотометрического определения вольфрама

Реагент	R + H₂O	R + WO₄²⁻ + H₂O
Пирокатехиновый фиолетовый	красноватая	красно-коричневая
Морин	бледно-желтая	ярко-желтая
Фенилфлуорон	желто-оранжевая	ярко красная
ФАП (4-(фенилазо) пирокатехин)	светло-оранжевая	светло-оранжевая
БеТАП (4-(2-бензтиазолилазо) пирокатехин)	светло-оранжевая	светло-оранжевая
ТАП (4-(2-тиазолилазо) пирокатехин)	оранжевая	ярко-красная
Родамин С	ярко-розовая	ярко розовая
Магнезон	светло-желтая	светло-желтая
Салицилфлуорон	светло-желтая	красно-оранжевая

Оптимальными диапазонами pH комплексообразования для флуоронов и ТАПа являются интервалы от 2,77 до 4,41 и 2,77–3,59 единиц соответственно. В случае с флуоронами

дальнейшее увеличение рН приводит к изменению окраски реагентов и их комплексов до светло-желтой и светло-оранжевой соответственно. При подщелачивании растворов ТАПа до значений рН выше 3,59 комплексообразования не наблюдается, а окраска самого реагента исчезает.

В ходе исследования возможности применения выбранных реагентов для прямого экстракционно-фотометрического определения оказалось, что образование комплекса с ТАПом в системе не происходит, причем по отдельности АП и ССК не препятствуют комплексообразованию. Разбавление также не оказывает существенного влияния на развитие окраски. Поэтому было сделано предположение о более высокой прочности комплекса вольфрамат-ионов с АП и ССК, чем с ТАПом, что делает невозможным его применение в качестве фотометрического реагента в указанной системе. В случае с флуоронами их контрастность в сравнении с комплексами с вольфрамом в органической фазе системы сохранилась.

Проведенный скрининг демонстрирует возможность экстракционно-фотометрического определения вольфрамат-ионов в системе АП – ССК – Н₂О с применением в качестве реагента салицил- или фенилфлуорона.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Дегтев, М. И. Способ селективного отделения скандия (III) от иттрия и ряда редкоземельных элементов для его последующего определения / М. И. Дегтев, А. А. Юминова, А. С. Максимов, А. П. Медведев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2018. – № 11 (84). – С. 24
2. Дегтев, М. И. Расслаивающиеся системы антипирина, сульфосалициловой кислоты, сульфата натрия и воды для извлечения макроколичеств ионов металлов / М. И. Дегтев, А. А. Юминова // Доклады академии наук Республики Таджикистан. – 2014. – № 4 (57). – С. 317.
3. Юминова, А. А. Распределение катионов металлов в водной расслаивающейся системе антипирин, сульфат натрия / А. А. Юминова, М. И. Дегтев, А. С. Максимов, В. А. Харина // Вестник Пермского университета. Серия “Химия”. – 2018. – № 3 (8). – С. 310 – 311.
4. Бусев А. И., Иванов В. М., Соколова Т. А., Аналитическая химия вольфрама – М.: Наука, 1976. – С. 131-139.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ВОДА – ОКСИЭТИЛИРОВАННЫЙ НОНИЛФЕНОЛ –СУЛЬФАТ НАТРИЯ

Корякина Анастасия Вадимовна

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Неионные оксиэтилированные ПАВ способны концентрировать органические вещества и комплексные соединения ионов металлов с органическими реагентами за счет их солубилизации мицеллами ПАВ, а также выступать в роли нейтральных кислородсодержащих экстрагентов, концентрирующих ионы металлов в виде галогенидных и тиоцианатных ацидокомплексов. Оксиэтилированные нонилфенолы, в частности неонол АФ 9-12 получил широкое распространение для концентрирования ионов металлов в присутствии неорганических высаливателей – хлорида натрия при 60°C и сульфата аммония при 25°C. Сульфат натрия обладает большей высаливающей способностью, чем сульфат аммония, поэтому представляло интерес определить возможность использования его для разработки экстракционных систем на основе ненола АФ 9-12.

На первом этапе изотермическим методом сечений изучена фазовая диаграмма системы вода – неонол АФ 9-12 – сульфат натрия при 25°C и обнаружены области ненасыщенных растворов, расслаивания, монотектического равновесия, равновесной твердой фазой в которой является безводный сульфат натрия, кристаллизации безводного и десятиводного сульфата натрия. Область расслаивания смещена к бинарной системе вода – сульфат натрия и существует при содержании воды в смесях менее 90,0 мас. %.

На основании фазовой диаграммы системы определены оптимальные параметры экстракции. Установлено, что при содержании воды 80,0 мас. % и соотношении неонол АФ 9-12 : Na₂SO₄ равным 1 : 3, расслаивание устойчиво при введении серной и хлороводородной кислот в концентрации до 1,5 моль/л и 1,2 моль/л соответственно. При более высокой кислотности наблюдается гомогенизация системы вследствие протонирования оксиэтиленовых фрагментов молекул ПАВ и снижения его способности к высаливанию.

В оптимальных концентрационных условиях исследовано распределение ионов железа (III), таллия (III), индия и галлия в зависимости от концентрации хлороводородной кислоты. Установлено, что во всем исследованном интервале кислотности таллий извлекается количественно в виде тетрахлороталлат-иона по гидратно-сольватному механизму. Экстракция остальных исследованных металлов незначительная, степень их извлечения увеличивается с ростом кислотности. Полученные данные свидетельствуют о возможности отделения таллия (III) от индия, галлия и железа.

Расширить перечень извлекаемых ионов или изменить селективность процесса экстракции можно введением органических комплексообразующих реагентов, поэтому исследовано распределение железа (III) в присутствии 2·10⁻³ моль антипирина, диантипирилметана и ацетилацетона в зависимости от концентрации хлороводородной кислоты. В отсутствие хлороводородной кислоты железо (III) в присутствии ацетилацетона извлекается на 82 % в виде внутрикомплексного соединения. С ростом кислотности наблюдается разрушение указанного соединения, что сопровождается падением степени извлечения. Неонол АФ 9-12 при этом не участвует в процессе экстракции, а выступает лишь фазообразователем. Степень извлечения железа (III) в присутствии антипирина мало зависит от кислотности и не превышает 20%, в присутствии диантипирилметана увеличивается, достигая 30% при содержании кислоты более 0,5 моль/л.

Таким образом, показана возможность применения системы вода – неонол АФ 9-12 – сульфат натрия для концентрирования ионов металлов, и установлено, что в зависимости от кислотности и наличия в системе веществ, обладающих комплексообразующей способностью неонол АФ 9-12 может выступать не только фазообразователем, но и экстракционным реагентом.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФАЗОВЫЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ БРОМИД (ИОДИД) НАТРИЯ – КАТАМИН АБ – ВОДА

Кочнева Инна Константиновна, Елохов Александр Михайлович

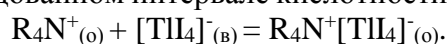
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Одним из перспективных технических катионных ПАВ нашедших широкое применение в жидкостной экстракции является хлорид алкилбензилдиметиламмония ($[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl}^-$, $n=10-18$, катамин АБ), расслаивание водных растворов которого возможно при высаливании неорганическими кислотами и солями, введении анионных ПАВ или образования ионных жидкостей с органическими кислотами или их солями. Ранее показано, что лучшими высаливателями катамина АБ являются соли и кислоты с анионами, имеющими низкую энергию гидратации (нитраты, перхлораты), но не было изучено влияние бромидов и иодидов щелочных металлов и аммония.

На первом этапе изотермическим методом сечений изучены фазовые равновесия в системах бромид или иодид натрия – катамин АБ – вода при 25°C и обнаружены области ненасыщенных растворов, расслаивания, монотектического равновесия, кристаллизации высаливателей (бромид натрия и дигидрата иодида натрия). Область расслаивания в системе с иодидом натрия существенно больше, что связано с одной стороны с большей высаливающей способностью иодида натрия, а с другой стороны – с его большей растворимостью. На основании полученных фазовых диаграмм определены оптимальные параметры осуществления экстракции: 85 мас. % воды, соотношение NaBr (или NaI·2H₂O) : катамин АБ = 1 : 2. Расслаивание в системах сохраняется при введении серной и хлороводородной кислоты, причем объем образующегося экстракта практически не зависит от кислотности.

Катамин АБ, являясь солью четвертичного аммонийного основания, выступает в роли анионообменного экстрагента и может использоваться для экстракции ионов металлов в присутствии анионов-комплексобразователей (галогенид-, тиоцианат-, цианид-ионов), поэтому исследовано распределение ионов железа (III), галлия, индия и таллия (III) в системах бромид (или иодид) натрия – катамин АБ – вода в зависимости от концентрации серной кислоты. Источником галогенид-ионов при этом выступал высаливатель.

Таллий (III) в системе с иодидом натрия извлекается количественно во всем исследованном интервале кислотности. Механизм его экстракции можно описать уравнением:



Степень извлечения индия и галлия практически не зависит от кислотности и равна 91 и 37 % соответственно.

В системе с бромидом натрия экстракция всех изученных ионов незначительная. Степень извлечения железа (III), индия и таллия (III) увеличивается с ростом кислотности и достигает 15, 58 и 89 % соответственно при содержании серной кислоты 2,0 моль/л. Извлечение галлия не зависит от кислотности и не превышает 6 %. Наблюдаемые различия в экстрагируемости изученных ионов металлов можно объяснить различной устойчивостью и сольватацией их галогенидных ацидокомплексов.

Таким образом, показано, что катамин АБ является эффективным анионообменным экстрагентом, позволяющим концентрировать ионы металлов в виде бромидных и иодидных ацидокомплексов из сернокислых сред.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ОСАЖДЕНИЕ ИОНОВ ЭРБИЯ И НЕОДИМА АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТой

*Кочнева Яна Константиновна¹, Денисова Светлана Александровна¹,
Заболотных Светлана Александровна²*

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

² Институт технической химии УрО РАН (филиал ПФИЦ УрО РАН), Пермь, Россия

Редкоземельные элементы (РЗЭ) и их соединения, обладая целым рядом уникальных свойств, получили широкое применение в различных областях промышленности, медицине, атомной энергетике. Более 80% от их общего объёма потребления приходится на нефтехимию, металлургию, стекольную и керамическую промышленность. РЗЭ не встречаются в природе в свободном виде, но входят в состав различных комплексных руд, содержащих торий, ниобий и другие элементы.

В настоящее время для удовлетворения потребностей отраслей народного хозяйства наибольшую значимость приобретает не разработка новых месторождений, а извлечение РЗЭ из альтернативных источников, к которым относят бедное минеральное сырьё или отходы промышленного производства и перерабатываемых руд. В связи с этим становится актуальным поиск новых методов извлечения РЗЭ. Одним из наиболее перспективных среди них является ионная флотация.

В качестве реагентов для флотации РЗЭ, находящихся в растворах преимущественно в катионной форме, используют анионные ПАВ (АПАВ), например, додецилсульфат натрия [1-2]. Они образуют малорастворимые комплексы с ионами металлов и способны формировать стабильную пену для удаления образующегося продукта из раствора.

Целью данной работы является изучение возможности образования малорастворимых соединений эрбия и неодима с промышленно-выпускаемым АПАВ алкилбензолсульфокислотой (АБСК) для последующего использования во флотации.

Обнаружено, что при взаимодействии ионов эрбия с АБСК образуются бледно-розовые, а неодима – сиреневые аморфные осадки. Для определения оптимальных условий осаждения проведены исследования при различных соотношениях компонентов, pH и времени перемешивания смесей. В работе использовали растворы АБСК, нитратов эрбия и неодима с концентрациями 0,1, 0,01 и 0,001 моль/л. В химический стакан на 50 мл вносили 2,0 мл раствора РЗЭ, от 2 до 6 мл раствора АБСК той же концентрации и дистиллированную воду до общего объёма 20,0 мл. Выдерживали содержимое стакана при постоянном перемешивании в течение 1–5 мин и обращали внимание на внешний вид смеси: структуру и цвет осадка, наличие эмульсии. Далее раствор с осадком фильтровали через фильтр «синяя лента» и измеряли pH. Фильтрат собирали в колбу на 50 мл, доводили до метки водой. В аликвоте полученного раствора определяли остаточное содержание РЗЭ фотометрически с арсеназо III на спектрофотометре Юнико 1201 при длине волны 652 нм в кювете на 1 см и рассчитывали его степень осаждения (S, %).

Таблица 1

*Зависимость степени осаждения (S, %) ионов Er (III) от
мольных соотношений Er : АБСК ($\tau = 3$ мин)*

Er:АБСК	Концентрация растворов $Er(NO_3)_3$, моль/л			
	$9,93 \cdot 10^{-4}$		$9,93 \cdot 10^{-3}$	
	pH _{равн}	S, %	pH _{равн}	S, %
1:1	2,92	43,76	2,04	36,78
1:2	2,69	60,87	1,73	60,08
1:3	2,66	91,05	1,63	91,83
1:4	суспензия		суспензия	

Осаждение из 0,001 моль/л растворов как эрбия, так и неодима сопровождалось образованием суспензий, поэтому изучение полноты осаждения проводили с 0,1 и 0,01 моль/л растворами. Установлено, что для максимального осаждения как эрбия, так и неодима достаточно 3 мин перемешивания. В таблицах 1–2 представлены результаты осаждения Er(III) и Nd(III) в зависимости от соотношения РЗЭ : АБСК.

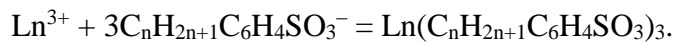
Установлено, что максимальная степень извлечения ионов эрбия и неодима достигается при трехкратном избытке АБСК, при большем содержании осадителя образуются устойчивые эмульсии.

Таблица 2

Зависимость степени осаждения (S, %) ионов Nd (III) от мольных соотношений Er : АБСК ($\tau = 3$ мин)

Nd:АБСК	Концентрация растворов Nd(NO ₃) ₃ , моль/л			
	1,0 · 10 ⁻³		1,0 · 10 ⁻²	
	pH _{равн}	S, %	pH _{равн}	S, %
1:1	2,97	19,92	1,95	19,09
1:2	2,72	53,56	1,68	53,50
1:3	2,66	86,41	1,54	91,88
1:4	суспензия		суспензия	

При соотношении компонентов 1:3 осадки были выделены препаративно. Исследование соединений методами химического, термогравиметрического и элементного анализа показало, что мольные соотношения иона металла и аниона ПАВ в соединениях для обоих элементов близко к 1:3,5. Можно предположить, что наличие небольшого избытка АБСК объясняется ее адсорбцией на поверхности осадка. Таким образом, образующиеся осадки представляют собой простые соли состава РЗЭ(C_nH_{2n+1}C₆H₄SO₃)₃. Предполагаемое уравнение реакции осаждения ионов лантанидов с АБСК можно представить следующим образом:



Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Ионная флотация катионов цериевой группы / О.Л. Лобачева, Д.Э. Чиркст, Н.В. Джевага, В.Ю. Бажин. Текст: непосредственный // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – № 12. – С. 1914–1918.
2. Ионная флотация редкоземельных металлов с додецилсульфатом натрия / Д.Э. Чиркст, О.Л. Лобачева, Н.В. Джевага. – Текст: непосредственный // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т.84. – № 9. – С.1424-1430.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ЭКСТРАКЦИЯ В СИСТЕМАХ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТ НАТРИЯ – АНТИПИРИН – НЕОРГАНИЧЕСКАЯ КИСЛОТА – ВОДА

*Лыскова Юлия Вадимовна¹, Елохов Александр Михайлович¹,
Заболотных Светлана Александровна²*

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²Институт технической химии УрО РАН (филиал ПФИЦ УрО РАН), Пермь, Россия

Системы с химическим взаимодействием на протяжении ряда лет активно используются для целей концентрирования и разделения ионов металлов. Особый интерес представляют системы на основе ионных ПАВ, способных образовать *in situ* ионные жидкости при смешении катионных ПАВ с органическими кислотами или их солями (салициловой, сульфосалициловой), а также анионных ПАВ с органическими катионами (антипирином, 1,2,3-бензотриазолом, 1,10-фенантролином), которые характеризуются простотой получения, быстрым расслаиванием даже при комнатной температуре и высокой гидрофильностью экстракта. С целью расширения перспективных экстракционных систем подобного типа изучено фазообразование и продемонстрированы экстракционные возможности систем, содержащих анионное ПАВ додецилсульфат натрия (далее ДСNa), антипирин (1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3Н-пиразол-3-он, далее Ант) и неорганическую кислоту.

Для оценки высаливающей способности неорганических кислот в отношении смесей антипирина и додецилсульфата натрия изотермическим методом сечений определены границы области расслаивания в трех сечениях четверных систем ДСNa – Ант – неорганическая кислота – вода, характеризующихся постоянным мольным соотношением ДСNa : Ант = 1 : 1, 1 : 2 и 2 : 1 и переменным содержанием неорганической кислоты (серной, хлороводородной, азотной и хлорной). Установлено, что расслаивающиеся смеси с серной и хлороводородной кислотой образуют все три изученные смеси ДСNa и Ант, с азотной и хлорной – только смеси с соотношением ДСNa : Ант = 1 : 2. Причем, в целом способность к высаливанию смесей ДСNa и Ант увеличивается с ростом содержания Ант в смеси, то есть смеси ДСNa : Ант = 1 : 2 высаливаются лучше, чем ДСNa : Ант = 1 : 1 и 2 : 1. Произведена оценка высаливающей способности неорганических кислот в отношении смеси ДСNa : Ант = 1 : 2. Критерием высаливающей способности служила минимальная моляльная концентрация ионов гидроксония, достаточная для образования расслаивания при постоянной концентрации смеси ДСNa и Ант. Установлено, что высаливающая способность изменяется в ряду: $\text{HClO}_4 \approx \text{HNO}_3 \approx \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4$. Полученные данные позволили предположить, что образование расслаивания в системах ДСNa – Ант – неорганическая кислота – вода является следствием химического взаимодействия катиона антипирина, образующегося при взаимодействии Ант и кислоты, с додецилсульфат-анионом и последующим растворением в образующемся соединении додецилсульфата-иона или катиона антипирина, в зависимости от мольного избытка одного из компонентов.

Возможность использования предложенных систем для концентрирования ионов металлов показана на примере распределения ионов таллия (III), индия, галлия, железа (III) и лантана в системах (ДСNa : Ант = 1 : 2) – серная или хлороводородная кислота – вода. Все исследованные ионы металлов извлекаются не количественно, степень извлечения таллия (III) в обеих системах незначительно уменьшается с ростом кислотности, железа (III) – незначительно увеличивается. Кривые извлечения индия, галлия и лантана в системе с хлороводородной кислотой характеризуются минимумом при кислотности 1–2 моль. Указанные ионы металлов при низкой кислотности экстрагируются по координационному механизму в виде комплексных соединений с антипирином, сольватированных

образовавшимся химическим соединением, а при кислотности более 2 моль/л по анионообменному механизму в виде хлоридных ацидокомплексов с катионом антипириния.

Таким образом, проведенные исследования показали перспективность использования смесей Ант и ДСNa в кислых средах для извлечения ионов металлов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЭКСТРАКЦИЯ КОБАЛЬТА (II) В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ ДИФЕНИЛГУАНИДИН – СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ХЛОРОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА – ВОДА

Мальцева Алёна Александровна, Аликина Екатерина Николаевна

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Экстракционный метод разделения веществ, широко используемый на протяжении десятилетий, имеет особую значимость для получения чистых веществ. Несмотря на то, что экстракция – эффективный метод разделения, он имеет существенный недостаток, который заключается в осуществлении процесса при использовании токсичных, пожароопасных органических растворителей. Можно устранить этот недостаток, исключив органические растворители или минимизировав их использование в процессе экстракции. В данной работе исследована экстракция ионов кобальта в расслаивающейся системе с дифенилгуанидином и сульфосалициловой кислотой, единственным жидким компонентом которой является вода.

В данной системе при нагревании до 90 – 95°C происходит расслаивание с образованием второй жидкой (т.н. органической) фазы. Однако, органическая фаза является жидкой только при нагревании. При охлаждении до комнатной температуры она застывает, превращаясь в расплав. Исследования по экстракции кобальта проводили в градуированных пробирках с притертыми пробками при нагревании до указанной выше температуры в течение 15 мин. Предварительно было установлено, что этого времени достаточно для достижения химического равновесия. Так как фаза при комнатной температуре является очень густой, то для дальнейшей с ней работы необходимо использование разбавителя, в качестве которого мы использовали ацетон или этиловый спирт.

При введении в расслаивающуюся систему хлороводородной кислоты ($C_{HCl} = 0,01 - 0,1$ моль/л) экстракция кобальта составляет всего 5 % при $C_{HCl} = 0,01$ моль/л. При увеличении концентрации HCl до 0,1 моль/л экстракция кобальта снижается до 1–2%, что связано с образованием растворимой в воде хлоридной соли дифенилгуанидина. При концентрациях больше 0,1 моль/л HCl расслаивание в системе исчезает, и экстракция становится в принципе невозможной.

При замене хлороводородной кислоты на гидроксид натрия кобальт начинает извлекаться в расплав на 90 % при концентрациях дифенилгуанидина $C_{ДГ} = 0,4$ моль/л и сульфосалициловой кислоты $C_{ССК} = 0,1$ моль/л.

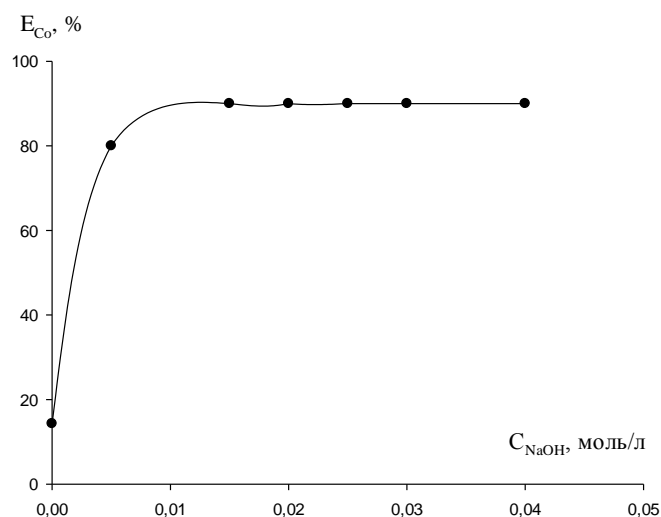


Рис. Зависимость экстракции кобальта (II) в системе ССК – ДФГ – NaOH – вода от концентрации NaOH; $C_{Co} = 0,01$ моль/л; $C_{ДФГ} = 0,4$ моль/л; $C_{ССК} = 0,1$ моль/л; $V_o = 10$ мл

Исследовано влияние концентрации ДФГ на степень извлечения ионов кобальта. Максимальная экстракция кобальта наблюдается при $C_{ДФГ} = 0,4$ моль/л. При увеличении концентрации ДФГ наблюдается незначительное снижение степени извлечения кобальта вследствие выделения ДФГ в твердом виде. При концентрациях ДФГ менее 0,05 моль/л в системе не наблюдается расслаивания, в водной фазе в твердом виде выделяется избыток ССК.

Повышение концентрации сульфосалициловой кислоты отрицательным образом сказывается на эффективности экстракции кобальта как в отсутствие, так и в присутствии гидроксида натрия. Экстракцию проводили при оптимальной концентрации органического основания $C_{ДФГ} = 0,4$ моль/л в интервале концентраций органической кислоты $C_{ССК} = 0,05 - 0,2$ моль/л. При $C_{NaOH} = 0,01$ моль/л максимальное извлечение кобальта составило 90 % в диапазоне концентраций ССК от 0,05 моль/л до 0,1 моль/л. При увеличении концентрации ССК до 0,2 моль/л экстракция кобальта резко снижается до 15 %. Таким образом, оптимальные концентрации реагентов для экстракции кобальта составили $C_{ССК} = 0,1$ моль/л, $C_{ДФГ} = 0,4$ моль/л, $C_{NaOH} = 0,01 - 0,05$ моль/л.

При введении в расслаивающуюся систему ССК – ДФГ – NaOH – вода дополнительного комплексообразователя – тиоцианата аммония – удалось добиться количественной экстракции ионов кобальта при концентрации NH_4SCN 0,25 моль/л.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ОПАДА БЕРЕЗЫ И ОСИНЫ В ПРОЦЕССЕ ЕГО РАЗЛОЖЕНИЯ В ЕСТЕСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Миков Егор Александрович

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

По известным данным ежегодный объем листовного опада для Пермского края составляет 2,8-7,0 т/га [1]. Весь этот биоматериал подвергается аэробному и анаэробному разложению, впоследствии водорастворимые органические вещества переходят в почвенный покров. Подробное изучение превращения химических соединений в разлагающемся опаде в последнее время мало изучено.

В лабораторных условиях проведено изучение состава экстрактивных органических соединений на разных этапах разложения (0,30,240,360 дней). Для проведения исследований отобран лиственный опад Березы пушистой (*Betula pubescens*) и Осины обыкновенной (*Pópulus trémula*). Выделение изучаемых веществ проводили исчерпывающей экстракцией тремя растворителями разной полярности (гексан, диэтиловый эфир, метанол). Метод анализа хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС)[2,3].

Установлено, что химический состав всех образцов включает в себя более 100 органических соединений разных классов. Большая часть представлена простыми сахарами и гликозидами. В образцах березы преобладают сесквитерпеноиды. Обнаружено также значительное количество ароматических соединений и алифатических кислот.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

3. Лесоведение: учебн. пособие / Н.А. Луганский., С.В. Залесов, В.Н. Луганский: Урал. гос. лесотехн. ун-т. Екатеринбург, 2010. 432 с.
4. В.Д. Гладилевич, Е.П. Подольская: Возможности применения метода ГХ-МС (Обзор)/Научное приборостроение, 2010, том 20, №4, с. 36-49
5. V.A. Isidorov: VOC emission from soil cover in boreal and temperate natural ecosystems of the Northern Hemisphere. V. Isidorov et al. / Atmospheric Environment 131 (2016) 301-306

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ СРЕД В СИСТЕМАХ ВЫСАЛИВАТЕЛЬ – ETHOMEEN C/15 – ВОДА

*Надымова Ирина Александровна, Елохов Александр Михайлович,
Денисова Светлана Александровна*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Перспективными экстрагентами ионов металлов являются оксиэтилированные ПАВ, содержащие функциональные группы, способные к комплексообразованию, что позволяет повысить эффективность систем на их основе и селективность извлечения. Одним из малоизученных ПАВ является ethomeen C/15 (третичные оксиэтилированные амины кислот кокосового масла, $N(CH_2CH_2O)-RN-(CH_2CH_2O)_5H$, производитель AzkoNobel), которое в водных растворах вследствие протонирования проявляет свойства катионного ПАВ, что позволяет предположить возможность извлечения анионных комплексов ионов металлов в нейтральных и щелочных средах. При этом в качестве высаливателя создания расслаивающихся систем выбран карбонат и хлорид натрия.

Изотермическим методом сечений изучена растворимость в системе карбонат натрия – ethomeen C/15 – вода при 25°C и хлорид натрия – ethomeen C/15 – вода при 60°C. На фазовых диаграммах обнаружены области ненасыщенных растворов, расслаивания, монотектического равновесия, кристаллизации высаливателей (декагидрата карбоната натрия, безводного карбоната натрия и хлорида натрия). Равновесными твердыми фазами в областях монотектического равновесия являются декагидрат карбоната натрия и хлорид натрия. Бинодальная кривая области расслаивания в системе с карбонатом натрия расположена вблизи вершины воды (максимальное содержание воды в расслаивающихся смесях 92 %) и смещена к бинарной системе карбонат натрия – вода. В системе с хлоридом натрия область расслаивания занимает практически всю жидкофазную часть диаграммы и частично лежит в двойной системе ethomeen C/15 – вода.

В оптимальных концентрационных условиях в системах карбонат натрия или хлорид натрия – ethomeen C/15 – вода исследована экстракция алюминия, галлия, цинка, кадмия и олова (II) в зависимости от концентрации гидроксида натрия. В системе с карбонатом натрия степень извлечения всех изученных ионов металлов, кроме олова (II) уменьшается с ростом концентрации гидроксид-ионов вследствие образования плохо экстрагируемых высокозарядных гидроксокомплексов. Максимальное извлечение наблюдается в отсутствие гидроксида натрия и равно для цинка – 35 %, галлия – 7 %, алюминия – 14 %, кадмия – 97 %. Извлечение олова увеличивается с ростом содержания гидроксида натрия, достигая 57 % при 2,6 моль/л гидроксида натрия.

В системе хлорид натрия – ethomeen C/15 – вода с ростом содержания гидроксида натрия степень извлечения галлия, цинка и алюминия уменьшается, но при этом она выше, чем в системе с карбонатом натрия. Извлечение олова (II) и кадмия увеличивается с ростом концентрации гидроксида натрия, но не является количественным (максимальная степень извлечения кадмия 63 %, олова – 56 %). Высокая степень извлечения кадмия в системе с карбонатом натрия может быть связана с образованием карбоната кадмия и гидроксокадмия, которые, не растворяясь в щелочной среде, флотируются в фазу ПАВ, что невозможно в системе с хлоридом натрия.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о возможности использования ethomeen C/15 для концентрирования ионов металлов из щелочных сред, при этом для повышения степени извлечения целесообразно использовать дополнительные комплексообразующие реагенты, например, ацетилацетон.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СОЗДАНИЕ МОБИЛЬНОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАННОГО ФЕРРАТА(VI)

*Пантин Андрей Владимирович¹, Чуйков Александр Сергеевич²,
Барский Игорь Владленович².*

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого, Институт машиностроения, материалов и транспорта, Санкт-Петербург, Россия

Феррат(VI) обладает высоким окислительно-восстановительным потенциалом: $E^0 = 2,2$ В для кислой среды и $E^0 = 0,7$ В для щелочной среды. Благодаря этому феррат(VI) можно охарактеризовать как хороший окислитель, который можно использовать как дезинфицирующее средство, окисляющее большинство веществ, загрязняющих воду. К тому же при реакции с загрязняющими веществами, феррат(VI) восстанавливается до гидроксида железа(III), который в свою очередь обладает свойствами коагулянта. Данные свойства обуславливают высокий интерес к феррату(VI) как к реагенту для очистки воды. Более того, исследования показывают, что окисление загрязнителей ферратом(VI) при водоочистке не приводит к образованию токсичных побочных продуктов окисления, по сравнению с процессами хлорирования и озонирования воды. Поэтому в современной научной литературе феррат(VI) часто называют «зелёным реагентом» [1,2].

В качестве способа синтеза феррата(VI) выбран электролизный способ, так как он является наиболее безопасным, быстрым и просто автоматизируется. В рамках международного научного проекта "OneDrop" феррат(VI) синтезировался в специально разработанном трёхкамерном электролизёре для непрерывного синтеза, с использованием

катионообменных мембран для разделения камер. В качестве анодов использовалась электротехническая сталь с высоким содержанием кремния, в качестве катодов – нержавеющая сталь. Электролитом был выбран 20%-й водный раствор NaOH.

Технология очистки воды ферратом(VI) была успешно протестирована как на модельных растворах: из индивидуальных растворов при pH = 6, добавкой феррата(VI) в 60 мМ, удаляется 99% диклофенака и карбамазепина и 80% кофеина, а степень удаления кадмия и свинца, при исходной концентрации тяжёлых металлов 1 г/л и концентрации добавки феррата(VI) 48 мг/л, 99% и 94% соответственно, так и на реальных пробах воды: степень удаления алюминия составила 98-99%, для различных образцов, а степень удаления титана – 92-95 %. Также были достигнуты положительные результаты по уменьшению токсичности воды обработкой ферратом(VI), подтверждённые определением токсичности воды по смертности и изменению плодovitости дафний. В докладе будет представлена разработанная схема мобильной установки для очистки воды, а также результаты анализа воды из р. Селезнёвка до и после её обработки ферратом(VI).

Авторы работы благодарны за поддержку проекта South-East Finland-Russia CBC Programme 2014-2020. Эта работа часть проекта «Onedrop» (проект № KS1648).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. E. N. Arakcheev, V. E. Brunman, M. V. Brunman, A. V. Konyashin, V. A. Dyachenko, and A. P. Petkova, “Complex technology for water and wastewater disinfection and its industrial realization in prototype unit,” *Gig. i Sanit.*, 2017.
2. Diwakar Tiwari and Seung-Mok Lee. Ferrate(VI) in the Treatment of Wastewaters: A New Generation Green Chemical, Waste Water – Treatment and Reutilization. InTech. 2011.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СПОСОБА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛА ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ НА ПРИБОРЕ «КАПЕЛЬ-105М»

Рубцов Иван Михайлович, Аликина Екатерина Николаевна

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Фенол и его производные – это высоко опасные токсичные вещества, являющиеся приоритетными загрязнителями природных вод, почв и воздуха. Производные фенола в окружающей среде могут быть обнаружены вследствие разовых выбросов промышленных предприятий, сточных вод химических производств, а также при разложении морской растительности. Попадая в сточные и природные воды, фенолы могут негативно воздействовать как на организм людей, так и на флору и фауну, обитающую в воде. Следует упомянуть, что также эти вещества наносят ущерб промыслово-технической базе рыбного хозяйства и негативно влияют на рост аквакультур.

В последнее время проблема загрязнения фенолом приобретает все более масштабный характер. В разных местах нашей страны, в том числе и Пермском крае, происходит рост загрязнения окружающей среды фенолом. Поэтому актуальным является совершенствование и оптимизация инструментальных методов определения фенолов в воде, позволяющих минимизировать пробоподготовку, уменьшить время анализа, повысить точность определения и возможность автоматизации анализа.

Для точного и быстрого определения фенола и его производных нами был разработан способ определения фенола, пикриновой, галловой и 3,4-диоксибензойной кислот методом капиллярного электрофореза. В ходе исследования были установлены оптимальные условия электрофоретического определения данных соединений (напряжение, температура, давление ввода пробы, длина волны, природа и концентрация раствора фонового электролита). При сравнении боратного и фосфатного буферных растворов (растворов фонового электролита) оказалось, что боратный буфер ($0,020$ моль/дм³) является предпочтительным, он переводит фенолы в форму анионов и обеспечивает разделение рассмотренных соединений. Установлено, что в начале каждого рабочего дня необходима подготовка нового, свежего буферного раствора. В случае использования фосфатного буферного раствора не удалось добиться полного разделения всех четырех исследуемых соединений.

С помощью метода добавок было доказано местоположение пиков всех производных карболовой кислоты. Затем были построены градуировочные графики для четырех производных фенола.

Затем был получен массив экспериментальных данных, состоящий из 20 серий параллельных результатов измерений (по два в каждой серии) для каждого определяемого соединения. Для оценки показателя правильности методики мы воспользовались методом единичной добавки. Было получено 20 результатов анализа пробы с добавкой для каждого фенола. Каждый результат анализа был сопоставлен со средним значением двух параллельных результатов измерений в пробе без добавки.

На основании экспериментальных исследований в соответствии с РМГ 61-2010 ГСИ «Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки» и ГОСТ Р ИСО 5725-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений» нами были рассчитаны значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности, а также предела повторяемости (при доверительной вероятности $P = 0,95$) способа определения фенолов методом капиллярного электрофореза, то есть различные параметры, свидетельствующие об оценке повторяемости методики анализа, оценке показателя воспроизводимости методики, оценке показателя правильности методики и оценке показателя точности методики.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИСТВЕННЫЙ ОПАД КАК ИСТОЧНИК РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ЛЕСНЫХ ЭКОСИСТЕМ

Сарапульцева Полина Юрьевна

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Широколиственные деревья являются важным источником углерода не только для атмосферы, но и для проточных водоемов, почвенных и надпочвенных сообществ. Вымываемые дождевыми и поверхностными водами растворимые органические вещества (РОВ) участвуют в формировании пула органического углерода. Отмечается, что в осенний период около 30–42% общего пула РОВ образуется за счёт опавших листьев. В процессе вымывания на состав РОВ оказывает влияние видовое различие растений, что в свою очередь может влиять на разнообразие и структуру гетеротрофных сообществ. Однако сведения о

химическом составе РОВ, вымываемых из листового опада, в доступной литературе отсутствуют.

В полевых условиях проведено изучение состава вымываемых из опада РОВ. Для исследования использовали свежий опад трех видов листопадных деревьев семейства березовые: береза бородавчатая, граб обыкновенный и ольха чёрная. Выделение РОВ и их дальнейшую идентификацию осуществляли с помощью твердофазной экстракции и хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Для сравнительной характеристики общего количества РОВ определяли химическое потребление кислорода дождевых экстрактов спектрофотометрическим методом.

Установлено, что химический состав вымываемых соединений видоспецифичен (табл.). В экстрактах всех видов опада идентифицировано более 100 органических соединений разных классов. По данным ГХ-МС анализа главная фракция РОВ ольхи и граба образована простыми сахарами и гликозидами. Значительный вклад в состав РОВ этих видов вносят также разнообразные ароматические соединения и алифатические кислоты. Что касается опада березы, то главная фракция идентифицированных РОВ состоит из ароматических соединений, однако стоит отметить большой процент неидентифицированных соединений. Кроме того, в состав РОВ, вымываемых из опада березы, в отличие от других исследованных видов входят терпеновые соединения.

Таблица

Процентный групповой состав РОВ

Группа соединений	Вид опада		
	Береза бородавчатая	Ольха черная	Граб обыкновенный
Алифатические кислоты	4.68	5.51	8.13
Алифатические спирты	0.41	0.58	2.09
Ароматические соединения	36.19	0.74	2.91
Углеводы и родственные соединения	14.45	85.76	71.46
Терпеновые соединения	11.04	-	-
Другие соединения	-	0.94	5.52
Неидентифицированные соединения	33.22	6.48	9.89
Количество соединений	114	111	81

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СНЕЖНОМ ПОКРОВЕ КИРОВСКОГО РАЙОНА Г. ПЕРМИ

Смышляева Анастасия Дмитриевна, Торопов Леонид Иванович

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Основными загрязнителями атмосферного воздуха в городах являются промышленные предприятия, тепловые электростанции и транспорт. В результате сгорания топлива в атмосферу попадают тяжелые металлы и твердые частицы неизвестного состава. Концентрация тяжелых металлов в снегу может служить индикатором загрязнения воздуха в городских районах, а также указывать на происхождение загрязнения [1].

В настоящей работе исследовано содержание тяжелых металлов в снежном покрове Кировского района г. Перми. Содержание микроэлементов (Al, Fe, Sn, Ti, Mn, Zn, Cr, Cu, Ni,

Pb, Co, V, Ga, As, Cd, Ba, В, Mo, Sb, Sr, Bi, Si) в фильтрате талого снега и сухом остатке устанавливали методом атомно-эмиссионной спектроскопии [2-3].

Целью настоящего исследования является получение информации о качественном составе и количественном содержании тяжелых металлов в анализируемых образцах снега, взятых в различных точках отбора проб по возможности приближенных к наиболее вероятным источникам загрязнения (рисунки 1-6) [4].



Рис.1. Точка отбора проб в Кировском районе г. Перми, ул. Сокольская, 114



Рис.2. Точка отбора проб в Кировском районе г. Перми, парк им. С.М. Кирова



Рис.3. Точка отбора проб в Кировском районе г. Перми, ул. Богдана Хмельницкого, 56

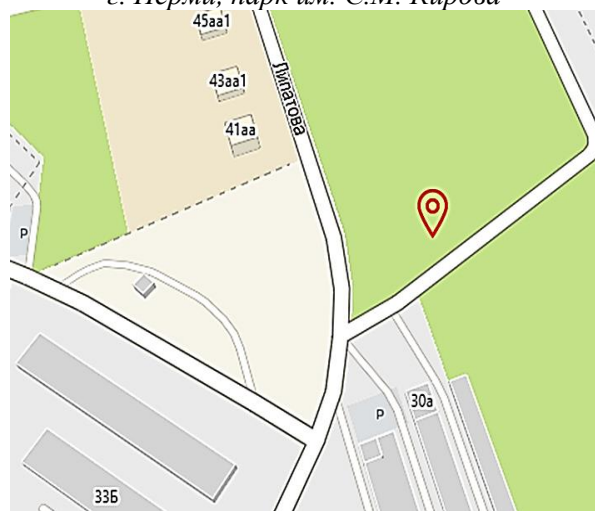


Рис.4. Точка отбора проб в Кировском районе г. Перми, ул. Липатова, 30а

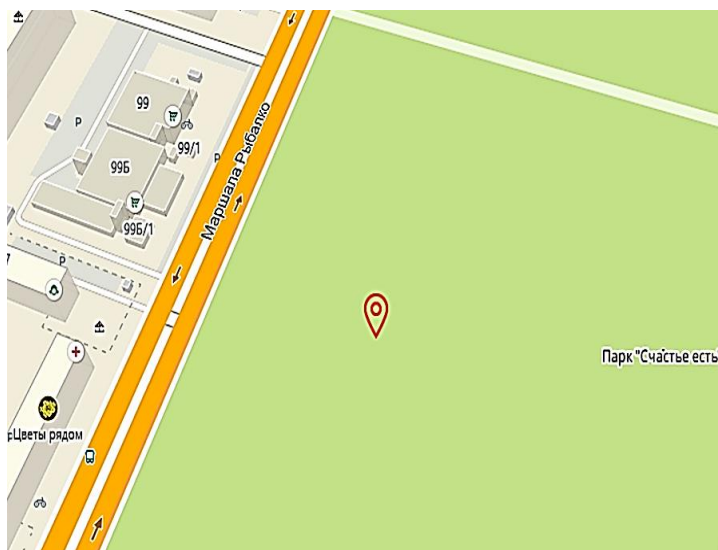


Рис.5. Точка отбора проб в Кировском районе г. Перми, парк «Счастье есть»



Рис.6. Расположение всех точек отбора проб

Для определения содержания тяжелых металлов в фильтрате и нерастворимой фракции атмосферной пыли были сняты атомно-эмиссионные спектры соответствующих проб с использованием метода добавок [5]. Математическая обработка данных проводилась по сервисной программе для обработки экспериментальных данных "Data Analyzer" (версия 4.0) с использованием интерполяционных кривых, полученных при построении исходных градуировочных графиков в координатах $\Delta S - \lg C_{Me}$.

Спектры фотографировали на спектрографе ДФС-458С с использованием фотоэлектрической приставки ФЭП-454. Условия съемки спектров следующие: ток – 7 А; время экспозиции – 30 с; аналитический промежуток – 2,5 мм, промежуточная диафрагма – круглая; щель спектрографа – 0,018 мм. Электроды угольные ос.ч. – 7-2: нижний – с кратером 5×3,5 мм; верхний – заточен на конус с площадкой 2 мм².

В результате проведенных исследований определено содержание тяжелых металлов в водной и нерастворимых фракциях. По этим данным впоследствии будет охарактеризована загрязненность снежного покрова [6].

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Снежко С. И., Шевченко О. Г. Источники поступления тяжёлых металлов в атмосферу. Учёные записки Российского государственного гидрометеорологического университета. 2011. – №18. – с. 35-37. – Текст : электронный. URL : <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16380546> (дата обращения: 18.05.2022). – Режим доступа: Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU.
2. Терек Т., Мика Й., Гегуш Э. Эмиссионный спектральный анализ, часть 2 М., «Мир» 1982. 464 с. – Текст : непосредственный.
3. Савинов С. С., Дробышев А. И. / Возможности атомно-эмиссионной цифровой спектрографии с дуговым возбуждением спектра в анализе жидких объектов. – Текст : электронный // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета. – 2013. – Серия 4: физика, химия. – №3. – с. 98-102. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/vozmozhnosti-atomno-emissionnoy-tsifrovoy-spektrografii-s-dugovym-vozbuzhdeniem-spektra-v-analize-zhidkih-obektov> (дата обращения: 18.05.2022).
4. Ревич Б.А., Саг Ю.Е., Смирнова Р.С., Сорокина Е.П. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве (утв. главным государственным санитарным врачом СССР от 15.05.1990 № 5174-90). М.: ИМГРЭ, 1990. С. 15. – URL : <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293736/4293736062.pdf> (18.05.2022).
5. Торопов Л.И., Урявина О.Г. Химико-атомно-эмиссионный анализ порошков – Текст : непосредственный// Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. № 2. С. 177–180.
6. Валетдинов Р.К., Горшкова А.Т., Валетдинов А.Р. Способ оценки интенсивности загрязнения снежного покрова. RU., 2008. Пат. 2,325,640.

РАСТЕНИЯ ПОЧВЕННОГО ПОКРОВА ЛЕСОВ КАК ВАЖНЕЙШИЙ ИСТОЧНИК ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Спирина Виктория Леонидовна¹, Исидоров Валерий Алексеевич²

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²Белостокский технический университет, Белосток, Польша

Ежегодно растения выделяют около 1000 Тг летучих органических соединений (ЛОС), которые, попадая в тропосферу, могут приводить к образованию вторичных фотооксидантов (озона, пероксида водорода, нитрата пероксиацетила), а также атмосферных аэрозолей [1]. На интенсивность выделения ЛОС влияют как абиотические (свет, температура, влажность и т.д.), так и биотические факторы (сапротрофы, микроорганизмы и грибы) [2]. Наблюдаемые концентрации ЛОС под лесным пологом значительно превышают значения, предсказанные различными расчетными моделями. Это можно связать с тем, что при моделировании выбросов ЛОС не учитывают вклад растений живого почвенного покрова (ЖПП), представленных мохообразными, небольшими кустарниками, травянистыми растениями и папоротниками.

В лабораторных условиях изучен состав органических соединений, выделяемых растениями ЖПП в газовую фазу. В лесах хвойно-лиственной подзоны (Пермский край) собраны мелкокустарничковые растения семейства вересковые – черника обыкновенная и смородина зонтичная, травянистые растения – кошак двудомный и копытень европейский, а также папоротник – орляк обыкновенный. В смешанных лесах средних широт (Польша) собраны следующие виды мхов: дикранум многоножковый, гилокомиум блестящий,

левкобриум сизый, плеурозий Шребера, сфагнум обманчивый – и кустарниковый чашечный лишайник – кладония лесная. Выделение ЛОС осуществляли методом твердофазной микроэкстракции, а состав ЛОС определяли с использованием газовой хромато-масс-спектрометрии.

В результате анализа полученных хроматограмм одиннадцати видов растений ЖПП зарегистрировано 254 соединения с числом атомов углерода от 2 до 20. Максимальное количество соединений зафиксировано на хроматограммах мха сфагнума и смородины (78 и 75 соответственно), а минимальное – на хроматограмме папоротника (23 соединения).

В составе ЛОС изученных растений можно выделить две доминирующие группы: терпены (112 соединений), а также предельные и непредельные карбонильные соединения (35 соединений). Обе группы соединений отличаются высокой реакционной способностью и могут участвовать в процессах газофазного окисления с участием радикалов $\cdot\text{OH}$, NO_x и озона.

Таким образом, установлено, что растения ЖПП лесов служат источником большого количества ЛОС и их частично можно отнести к неучтенным выбросам ЛОС. Полученные данные указывают на важность тщательной количественной оценки каждого из компонентов в общем балансе ЛОС.

Библиографический список

1. Isidorov V.A., Zaitsev A.A. Reviews and syntheses: VOC emissions from soil cover in boreal and temperate natural ecosystems of the Northern Hemisphere [preprint] // Biogeosciences. 2022.
2. Glasius M., Goldstein A.H. Recent discoveries and future challenges in atmospheric organic chemistry // Environmental Science & Technology. 2016. V. 50. P. 2754–2764.

СОЗДАНИЕ МОБИЛЬНОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАННОГО ФЕРРАТА(VI)

Пантин Андрей Владимирович,¹ Чуйков Александр Сергеевич,² Барский Игорь Владленович²

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого, Институт машиностроения, материалов и транспорта, Санкт-Петербург, Россия

Феррат(VI) обладает высоким окислительно-восстановительным потенциалом: $E^0 = 2,2$ В для кислой среды и $E^0 = 0,7$ В для щелочной среды. Благодаря этому феррат(VI) можно охарактеризовать как хороший окислитель, который можно использовать как дезинфицирующее средство, окисляющее большинство веществ, загрязняющих воду. К тому же при реакции с загрязняющими веществами, феррат(VI) восстанавливается до гидроксида железа(III), который в свою очередь обладает свойствами коагулянта. Данные свойства обуславливают высокий интерес к феррату(VI) как к реагенту для очистки воды. Более того, исследования показывают, что окисление загрязнителей ферратом(VI) при водоочистке не приводит к образованию токсичных побочных продуктов окисления, по сравнению с процессами хлорирования и озонирования воды. Поэтому в современной научной литературе феррат(VI) часто называют «зелёным реагентом» [1,2].

В качестве способа синтеза феррата(VI) выбран электролизный способ, так как он является наиболее безопасным, быстрым и просто автоматизируется. В рамках международного научного проекта "OneDrop" феррат(VI) синтезировался в специально разработанном трёхкамерном электролизёре для непрерывного синтеза, с использованием

катионообменных мембран для разделения камер. В качестве анодов использовалась электротехническая сталь с высоким содержанием кремния, в качестве катодов – нержавеющая сталь. Электролитом был выбран 20%-й водный раствор NaOH.

Технология очистки воды ферратом(VI) была успешно протестирована как на модельных растворах: из индивидуальных растворов при pH = 6, добавкой феррата(VI) в 60 мМ, удаляется 99% диклофенака и карбамазепина и 80% кофеина, а степень удаления кадмия и свинца, при исходной концентрации тяжёлых металлов 1 г/л и концентрации добавки феррата(VI) 48 мг/л, 99% и 94% соответственно, так и на реальных пробах воды: степень удаления алюминия составила 98-99%, для различных образцов, а степень удаления титана – 92-95 %. Также были достигнуты положительные результаты по уменьшению токсичности воды обработкой ферратом(VI), подтверждённые определением токсичности воды по смертности и изменению плодovitости дафний. В докладе будет представлена разработанная схема мобильной установки для очистки воды, а также результаты анализа воды из р. Селезнёвка до и после её обработки ферратом(VI).

Авторы работы благодарны за поддержку проекта South-East Finland-Russia CBC Programme 2014-2020. Эта работа часть проекта «Onedrop» (проект № KS1648).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. E. N. Arakcheev, V. E. Brunman, M. V. Brunman, A. V. Konyashin, V. A. Dyachenko, and A. P. Petkova, “Complex technology for water and wastewater disinfection and its industrial realization in prototype unit,” *Gig. i Sanit.*, 2017.
2. Diwakar Tiwari and Seung-Mok Lee. Ferrate(VI) in the Treatment of Wastewaters: A New Generation Green Chemical, Waste Water – Treatment and Reutilization. InTech. 2011.

ПРИМЕНЕНИЕ СИСТЕМ НЕОНОЛ АФ 9-10 – ВОДА И НЕОНОЛ АФ 9-10 – ВЫСАЛИВАТЕЛЬ – ВОДА В ЭКСТРАКЦИИ

Шилыковская Дарья Олеговна¹, Елохов Александр Михайлович²

¹«Институт технической химии УрО РАН», Пермь, Россия

²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Оксиэтилированные нонилфенолы ($C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_nH$, неонол АФ 9-*n*, где *n* – степень оксиэтилирования) в последние годы получили широкое распространение в экстракционных методах благодаря их доступности и широким возможностям для извлечения ионов металлов и органических веществ. Настоящая работа посвящена исследованию возможности применения в экстракции систем на основе неонола АФ 9-10.

Фазовые равновесия в системе неонол АФ 9-10 – вода изучены визуально-политермическим методом. Система характеризуется нижней критической точкой растворимости (НКТР) при 68°C (3,0 мас. % неонола АФ 9-10), область расслаивания быстро расширяется с ростом температуры, образующиеся при этом фазы содержат значительное количество воды.

Использование неорганических высаливателей позволяет понизить температуру расслоения растворов ПАВ вплоть до комнатной, поэтому изотермическим методом сечений

исследованы фазовые равновесия системе неонол АФ 9-10 – сульфат аммония (или сульфат натрия) – вода при 25°C. На фазовых диаграммах обнаружены области ненасыщенных растворов, расслаивания, монотектического равновесия и кристаллизации высаливателей (сульфата аммония, декагидрата сульфата натрия и безводного сульфата натрия). Области расслаивания расположены вблизи вершины воды (84 мас.% воды в системе с сульфатом аммония и 89 % воды – с сульфатом натрия) и смещена к двойной системе высаливатель – вода, что позволяет осуществлять экстракцию из достаточно разбавленных растворов. Равновесными твердыми фазами в областях монотектического равновесия являются безводные сульфаты натрия и аммония.

Неонолы способны концентрировать ионы металлов в виде комплексных соединений с органическими комплексообразующими реагентами, а также по гидратно-сольватному механизму из кислых сред в виде галогенидных и тиоцианатных ацидокомплексов. Однако узкий интервал кислотности, при котором существует область расслаивания (менее 1,0 моль/л серной и хлороводородной кислот) ограничивает использование подобных систем для извлечения ионов металлов по гидратно-сольватному механизму, поэтому в системах неонол АФ 9-10 – вода при 75°C, а также неонол АФ 9-10 – сульфат аммония (или сульфат натрия) – вода при 25°C исследовано межфазное распределение ряда органических комплексообразующих реагентов. Установлено, что со значениями коэффициентов распределения более 50 в системах неонол АФ 9-10 – сульфат аммония (сульфат натрия) – вода извлекаются: арсеназо I, метилтимоловый синий, бериллон II, ксиленоловый оранжевый, а также хромазуrol S. В системе неонол АФ 9-10 – вода коэффициенты распределения всех изученных реагентов не превышают 40. Показано, что использование неорганического высаливателя приводит не только к снижению температуры расслоения растворов неонола АФ 9-10, но и к увеличению извлечения органических реагентов вследствие высаливающего действия соли и снижения содержания воды в экстракте.

В качестве примера применения системы неонол АФ 9-10 – вода в экстракционно-спектрофотометрическом анализе определены состав, константа устойчивости и фотометрические характеристики, комплексного соединения 4-(2-пиридилазо)резорцина с никелем ($\lambda = 525$ нм, $\epsilon = 19500$, ПАР : Ni = 2 : 1, $\log \beta = 16,22$). Полученные данные являются основой для разработки методики экстракционно-спектрофотометрического определения никеля в водных растворах.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МОЛИБДЕНА (VI) В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ АНТИПИРИН – АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ВОДА

Щербинин Евгений Андреевич, Аликина Екатерина Николаевна

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Расслаивающиеся системы достаточно часто используются для экстракции ионов металлов. Обычно металл извлекается в виде комплексного соединения, содержащего ион металла и органические и неорганические лиганды. При комплексообразовании образуется соединение с ограниченной растворимостью в воде и бóльшей растворимостью в органической фазе, что и обеспечивает переход в эту фазу.

Поливалентные металлы в растворах существуют, как правило, в виде анионов: CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , MnO_4^- , ReO_4^- , VO_3^- и др. В сильноокислых средах они способны существовать

в виде катионов: Zr^{4+} , Hf^{4+} , Ti^{4+} . Различные формы существования таких элементов в растворах, а также значение кислотности раствора будут определять форму извлекаемых комплексных соединений данных элементов [1 – 3].

Для установления состава извлекаемого комплексного соединения молибдена нами изучен способ препаративного выделения молибдена (VI) в расслаивающейся системе антипирин – ацетилсалициловая кислота – вода. Ранее было установлено, что максимальная экстракция молибдена в данной системе наблюдается в присутствии 0,01 моль/л H_2SO_4 , а оптимальными концентрациями органических реагентов при этом являются $C_{АП} = 0,2$ моль/л, $C_{АлСК} = 0,2$ моль/л.

Комплексное соединение молибдена выделяли в условиях насыщения органической фазы (экстракта) ионами металла. В градуированную пробирку с притертой пробкой помещали соответствующее количество антипирина, ацетилсалициловой кислоты и раствора серной кислоты. Вводили в пробирку пятикратный избыток (по отношению к антипирину) молибдат-ионов. Затем выдерживали пробирку на водяной бане (с температурой не выше 30 – 35°C) в течение 15 – 20 мин, периодически встряхивая. При более высокой температуре начинает происходить окислительно-восстановительная реакция между молибдат-ионами и антипирином, о чем свидетельствует изменение окраски комплекса с желтой на зеленую и сине-зеленую.

Содержимое пробирки оставляли на два дня для того, чтобы образовавшийся осадок очистился, и сформировались более крупные кристаллы. После этого осадок отфильтровывали, промывали холодной водой и оставляли высушиваться.

Другой способ получения комплекса состоял в сливании водных (или спиртовых) растворов исходных веществ в условиях концентраций, описанных выше. При этом сразу образовывался объемный осадок, который также отмывали от примесей, фильтровали и высушивали.

Проведен химический анализ выделенных комплексов на все компоненты. Установлено, что на 1 моль молибдена приходится 1 моль АП и 2,7 – 2,8 моль протонов.

После исследования комплексов, выделенных обоими способами, мы пришли к выводу, что они имеют аналогичный качественный и количественный состав.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 227с.
2. Бусев А.И., Иванов В.М., Соколова Т.А. Аналитическая химия вольфрама. М.: Наука, 1976. – 240с.
3. Назаренко В.А., Бирюк Е.А. Исследование химизма реакций ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // Журн. аналит. химии. 1967. Т.22. №1. С.57 – 64.

Секция НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ АКРИЛАТНЫХ ТЕРПОЛИМЕРОВ, СНИЖАЮЩИХ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Воронина Наталья Сергеевна, Нечаев Антон Игоревич, Стрельников Владимир Николаевич
«Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» —
филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского
федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук
(«ИТХ УрО РАН»), Пермь, Россия

Применение сополимеров на основе акриламида (АА) в качестве добавок для снижения гидродинамического сопротивления при бурении глубоких и сверхглубоких поисково-разведочных и эксплуатационных нефтегазовых скважин в сложных горно-геологических условиях диктует ряд необходимых свойств, которыми должны обладать применяемые компоненты. Одним из таких важнейших свойств является устойчивость к гидротермальному воздействию. Жесткие условия среды негативно сказываются на рабочих характеристиках полимерных компонентов буровых растворов. В условиях высокой температуры молекулы полиакриламида гидролизуются, что приводит к резкому снижению гидродинамической эффективности полимеров [1,2]. Известно, что введение групп акрилонитрила (АН) в боковые заместители за счет повышенной энергии нитрильной связи увеличивает термостойкость всего сополимера. В тоже время, более стойкими к условиям гидротермального воздействия являются сополимеры акриламида с объемными сульфонатными заместителями в боковой цепи [3,4]. В работе [5] показано, что присутствие 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (АМПСК) в основной цепи полимера повышает эффективность полиакриламида в качестве агента снижения гидродинамического сопротивления турбулентного потока. Однако имеющихся на сегодняшний день данных о влиянии процессов термогидролиза на химический состав и коллоидные характеристики макромолекул недостаточно для объективной оценки устойчивости сополимеров акриламида к гидротермальному воздействию, и как следствие, их эффективности в качестве добавок для снижения гидродинамического сопротивления турбулентных водных потоков. Таким образом, целью данного исследования является определение влияния процесса гидротермального воздействия при температурах до 200 °С на состав и структуру акрилатных сополимеров

Гидротермальное воздействие на водные растворы полимеров осуществлялось следующим образом: 1-2 % водные растворы синтезированного акрилатного полимера помещали в автоклавы (реакторы гидротермального синтеза) в изохорно-изотермических условиях и подвергали воздействию различных температур от 80 до 200 °С. Выдержку при заданных температурах проводили в течение 5 часов. После термогидролиза полимеры высаждали десятикратным избытком ацетона, трижды промывали ацетоном и сушили под вакуумом при 60 °С до постоянной массы. Термическая стабильность полимерных растворов контролировалась по результатам термогравиметрии и элементного анализа состава образцов, а также путем определения их характеристической вязкости. Все исследования проводили с водорастворимым статистическим терполимером, содержащим 72 мол.% АА, 10 мол.% АН и 18 мол.% АМПСНа, с исходной характеристической вязкостью 270 мл·г⁻¹, средневязкостной

молекулярной массой $1.505 \cdot 10^6$ г·моль⁻¹ и средним размером макромолекулярных клубков 887 ± 34 нм.

В ходе проведения экспериментальных исследований изучено влияние гидротермального воздействия до 200 °С на устойчивость сополимеров АА-АН-АМПСNa. Выявлено повышение устойчивости и снижение степени гидролиза акрилатных ионогенных терполимеров АА-АН-АМПСNa при термогидролизе, связанное с присутствием в составе боковых групп полимерной цепи нитрильных и сульфонатных заместителей. Показано, что при повышении температуры термогидролиза вплоть до 160 °С не происходит образования новых химических соединений из синтезированного терполимера [72]:[10]:[18], за исключением замены амидных групп карбоксильными с одновременным выделением азота в виде аммиака. Установлено, что под влиянием термогидролиза происходит не только изменение химического состава сополимера, но и его частичная деструкция. Определено влияние температуры гидротермальной обработки на коллоидные характеристики макромолекулярных клубков термостойких акрилатных терполимеров АА-АН-АМПСNa, выражающееся в уменьшении средневязкостной молекулярной массы и средних размеров сольватированных макромолекулярных клубков терполимеров при увеличении температуры термогидролиза.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта № 20-43-596014-р_НОЦ_Пермский край.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Kamel A., Shah S.N. Effects of salinity and temperature on drag reduction characteristics of polymers in straight circular pipes // J. Pet. Sci. Eng. Elsevier, 2009. Vol. 67, № 1–2. P. 23–33.
2. Zhang K., Lim G.H., Choi H.J. Mechanical degradation of water-soluble acrylamide copolymer under a turbulent flow: Effect of molecular weight and temperature // J. Ind. Eng. Chem. Elsevier, 2016. Vol. 33. P. 156–161.
3. Kelland M.A. Production Chemicals for the Oil and Gas Industry // Production Chemicals for the Oil and Gas Industry. 2nd ed. BocaRaton, London, NewYork: CRC Press, 2014. 454 p.
4. Seright R.S. et al. Stability of Partially Hydrolyzed Polyacrylamides at Elevated Temperatures in the Absence of Divalent Cations // SPE J. 2010. Vol. 15, № 2. P. 341–348.
5. Le Brun N. et al. On the drag reduction effect and shear stability of improved acrylamide copolymers for enhanced hydraulic fracturing // Chem. Eng. Sci. Elsevier Ltd, 2016. Vol. 146. P. 135–143.

МЕТАЛЛОКСИДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ

Зубарев Алексей Максимович, Иванов Пётр Алексеевич

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Ежегодно по всему миру растёт количество автомобилей, вместе с ними растёт количество производимых отходов. Вследствие чего одной из важнейших проблем становится утилизация этих отходов, в частности утилизация автомобильных покрышек. Известно, что естественным путем автомобильные шины и покрышки разлагаются более ста лет, а большинство известных на данный момент времени методов переработки выводят из оборота лишь 30% от выведенных из эксплуатации шин в год. Оставшиеся же свозятся на свалки, где являются объектом, несущим нагрузку на окружающую среду [1]. Согласно статистической отчётности на 2015 год, в РФ образовано чуть больше 90 тыс. тонн отходов резины и резиновых камер. Из которых 70 тыс. тонн было утилизировано, оставшиеся отходы либо незаконно сжигаются, либо используются населением в качестве благоустройства дворов (клумбы, бордюры) [2].

Углеродные материалы являются идеальным носителем для металлических катализаторов. Они имеют хорошую устойчивость к действию щелочных и кислотных сред и отвечают большинству требований, предъявляемых к катализаторным носителям таким как инертность, механическая прочность, стабильность, удельная поверхность, пористость [3].

Предложен метод создания углеродного носителя из резины отработанных автомобильных покрышек и способ создания композитных катализаторов типа металл/углерод. Изучены методы создания катализатора на основе железа, меди, кобальта и никеля, их оксидов и смесей пиролитическим методом.

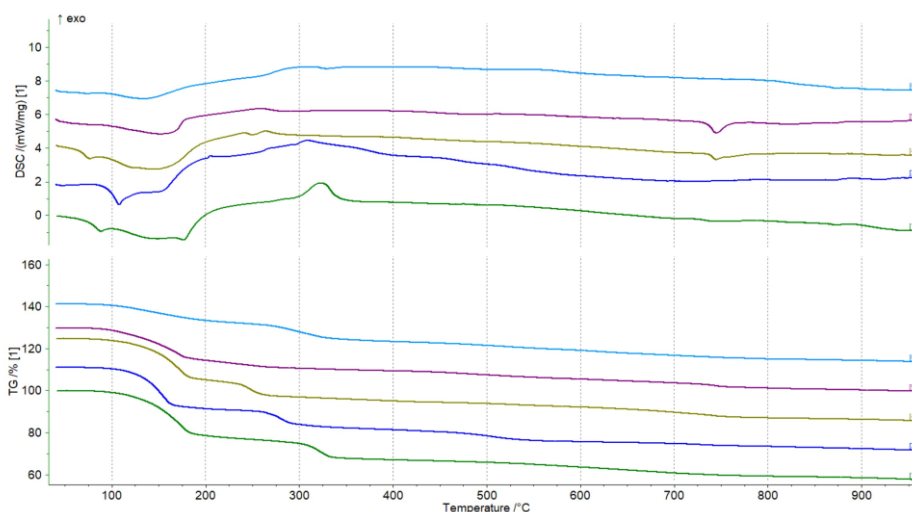


Рисунок 1. Термическое поведение прекурсоров композиционных материалов на основе углерода и оксид металла, доказывающее возможность синтеза каталитических систем методом пиролиза заготовок в инертной атмосфере.

Термогравиметрическими методами был описан пиролиз и окисление резины, способ подготовки сажевого носителя, апробированы способы нанесения каталитических прекурсоров, установлены условия и ход пиролиза полученной заготовки композита. Электронно-микроскопическими методами установлено, что часть оксидов восстанавливается до чистого металла, что ведет к получению металлуглеродных систем.

Методом синхронного термического анализа совмещенного с масс-спектрометрией показано, что использование двойных оксидов увеличивает полноту восстановления хлора

при разложении перхлората аммония. Изучается влияние полученных катализаторов на процессы окисления и восстановления.

Результаты работы могут применяться с целью снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду в различных отраслях хозяйственной деятельности человека.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Смычагин Е. О., Шутов Р. И. Анализ, оценка количества и способы утилизации отработанных автомобильных покрышек // "Электронный сетевой политематический журнал" Научные труды КубГТУ". – 2019. – №. 3. – С. 960-966.
2. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 25 января 2018 года №84-р «Об утверждении Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года» // «Собрание законодательства РФ». – 2018 – №6.
3. Кугатов П.В. Получение пористых углеродных материалов на основе нефтяного пека и сажи / П.В. Кугатов, Б.С. Жирнов // Башкирский химический журнал. – 2011. – Т. 18, №2. – С. 81–84 .

ИЗУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СИСТЕМЫ НЕОНОЛ АФ 9-9/АБСК

Иванчина Екатерина Алексеевна, Щербань Марина Григорьевна

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Научный интерес к исследованиям коллоидно-химических характеристик смесей поверхностно-активных веществ (ПАВ) обусловлен тем, что во многих случаях свойства смесей ПАВ не являются аддитивными. Известны случаи как усиления (синергизм), так и ослабления (антагонизм) действия ПАВ в смеси в отношении какого-либо свойства системы [1].

С целью установления возможного эффекта синергизма или антагонизма было изучено поверхностное натяжение для системы Неонол АФ 9-9/АБСК (рисунок 1). Неонол АФ 9-9 – оксиэтилированный моноалкилфенол на основе тримеров пропилена (изононила), представитель неионогенных ПАВ. В качестве анионного ПАВ была выбрана алкилбензолсульфокислота (АБСК).

Растворы индивидуальных ПАВ и их смесей готовили на дистиллированной воде в диапазоне концентраций от $0,5 \cdot 10^{-5}$ до 0,015 моль/л. Эксперименты проводили при комнатной температуре 20°C. Поверхностное натяжение растворов измеряли методом висячей капли с помощью тензиометра DSA-25E производства компании KRUSS.

На представленных изотермах поверхностного натяжения (рисунок 1) графически по излому получены значения ККМ. Результаты представлены в таблице 1.

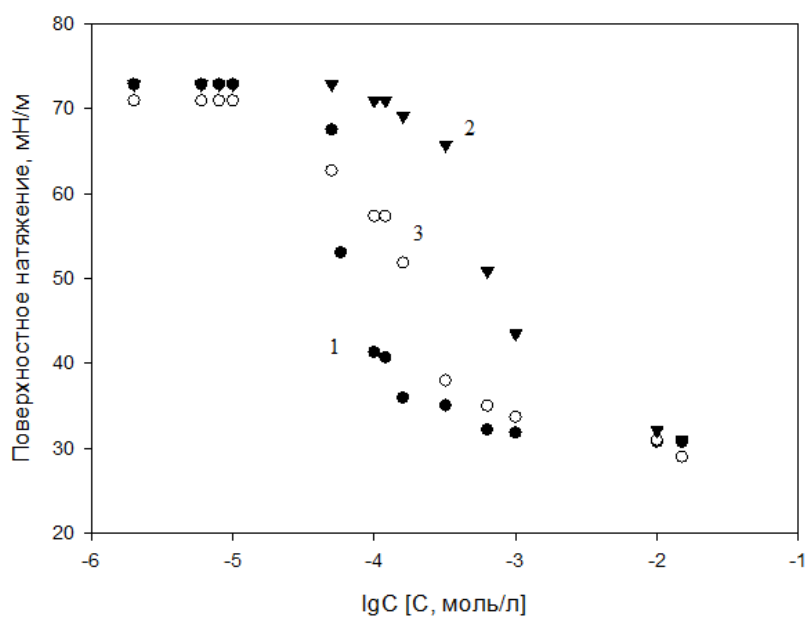


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения в полулогарифмических координатах растворов смесей Неонол АФ 9-9/АБСК. 1 – Неонол АФ 9-9, 2 – АБСК, 3 – смесь Неонол АФ 9-9 ($\alpha = 0,80$) /АБСК.

Таблица 1

Критические концентрации мицеллообразования для системы Неонол АФ 9-9/АБСК

Смесь	α (Неонол АФ 9-9)	ККМ*10 ⁴ , моль/л	ККМ*10 ⁴ (теор.), моль/л
Неонол АФ 9- 9/АБСК	0	13,0	
	0,80	2,5	1,7
	1,0	1,4	

Для характеристики взаимодействий ПАВ при мицеллообразовании можно сравнить свойства исследованных систем с аналогичными свойствами идеальных систем, в которых энергия компонента не зависит от наличия других компонентов [2]. В идеальной бинарной системе зависимость ККМ от состава смеси описывается уравнением:

$$\frac{1}{C_{12}^{ид}} = \frac{\alpha}{C_1} + \frac{1-\alpha}{C_2}$$

где $C_{12}^{ид}$ – ККМ смеси, C_1 – ККМ НПВА (Неонол АФ 9-9), C_2 – ККМ второго компонента.

Таким образом, для системы Неонол АФ 9-9/АБСК обнаружено снижение ККМ смеси по сравнению с индивидуальным АПАВ и увеличение ККМ по сравнению с теоретически рассчитанным значением для смеси. Это означает, что данные ПАВ будут проявлять антагонизм по отношению к друг другу.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Сумм Б.Д. Влияние химической природы компонентов на смачивающее действие растворов смесей поверхностно-активных веществ // Вести Моск. ун-та. Сер. 2. Химия, 2004, т. 43, № 3, 186 – 194 с.

2. Харитонов Т.В., Иванова Н.И., Сумм Б.Д. Адсорбция и мицеллообразование в растворах смесей бромид додецилпиридиния-неионогенное ПАВ // Коллоидный журнал, 2002, том 64, №2, 249-256 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ КАРБОНАТОВ КАЛИЯ

Калинина Татьяна Игоревна, Шавкунов Сергей Павлович

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

В химической промышленности используются колонны поташной очистки пирогазов путем последующего извлечения CO_2 . В данных колоннах применяются детали из нержавеющей стали марки 12X18H10T [3,5,6], которая подвергается коррозии в агрессивной среде. Эта нержавеющая сталь также находит применение в деталях и элементах оборудования, работающих в средах кислот и щелочей, а также при одновременном воздействии давления и температуры [1,2].

Для изучения коррозионных свойств стали были приготовлены растворы: раствор №1 – поташный раствор без добавок; раствор №2 – приготовленный по составу технологического раствора, применяемого в колонне, раствор №3 – отработанный заводской раствор из колонны. Составы растворов и их физикохимические свойства рН приведены в таблице №1.

Таблица 1

Состав и характеристики растворов

Раствор №	Состав			ρ , г/см ³	рН по ур.
	вещество	% масс	[С], моль/л		
1	K_2CO_3	20,13	1,83	1,20	12,76
	KHCO_3	4,03	0,42		
2	K_2CO_3	20,13	1,83	1,17	11,14
	KHCO_3	4,00	0,42		
	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$	2,00	0,24		
	V_2O_5	0,40	0,01		
3	K_2CO_3	20,00	1,82	1,21	10,49
	KHCO_3	4,00	0,42		
	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$	2,00	0,24		
	V_2O_5	0,40	0,01		

Растворы имеют высокую плотность для водных сред, что связано с концентрацией солей, близкой к насыщенному раствору по карбонату калия, а значение рН > 10 соответствует щелочному раствору, который обладает высокой коррозионной активностью среды.

Для изучения коррозионного поведения в качестве электродов использовались образцы стали марки AISI_321 импортного производства аналог 08X18H10T. Опыты проводили при температурах: 20, 30, 45, 60, 80°C. Для получения поляризационных и импедансных электрохимических характеристик исследуемой системы использовали универсальный автоматизированный прибор для электрохимических исследований фирмы Solartron Analytical модель 1280С.

При изучении импедансных данных мы получали данные о емкости двойного электрического слоя (C_d , мкФ/см²) и сопротивление переноса заряда (R_p , Ом/см²) в

зависимости от температуры, по которым были построены графики сравнения растворов (рис. 1-2).

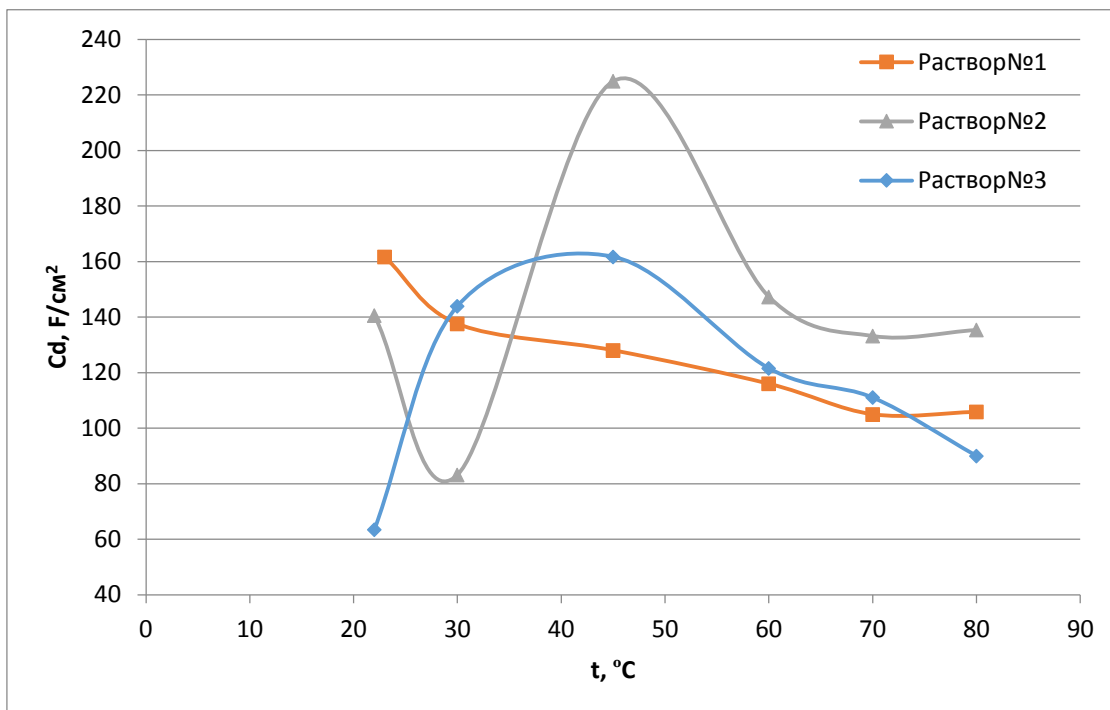


Рис. 1. Зависимость значений двойного электрического слоя исследуемых растворов от температуры

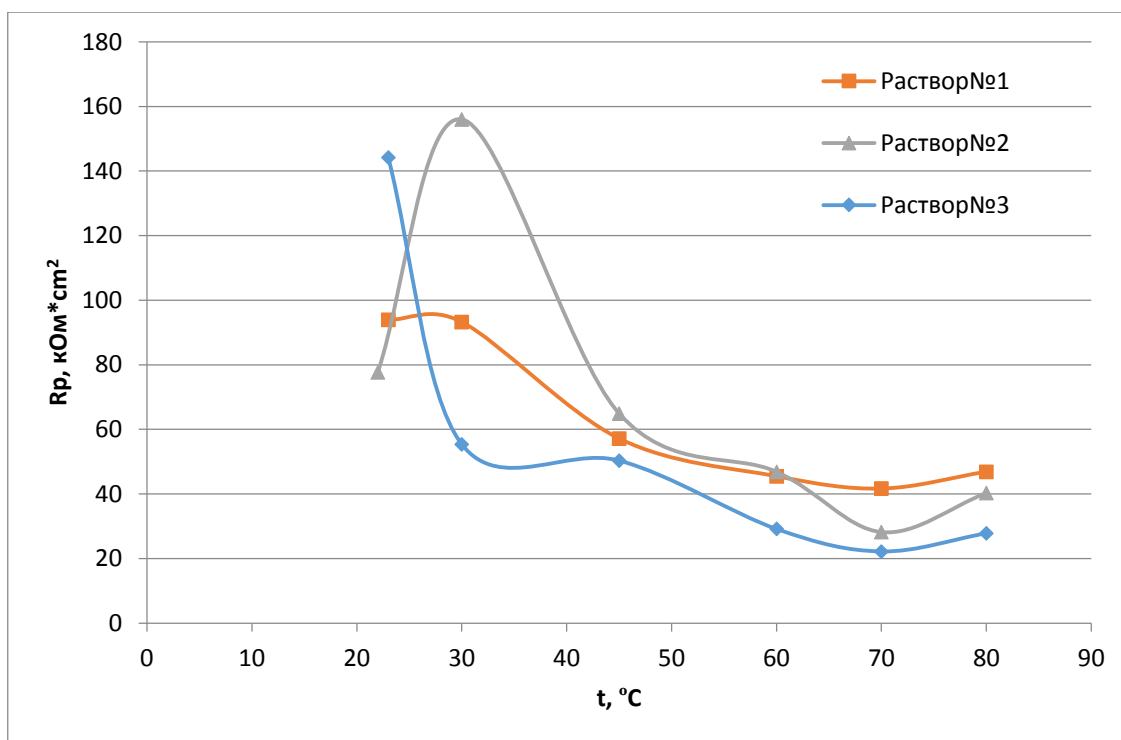


Рис. 1. Зависимость значений сопротивления переноса заряда исследуемых растворов от температуры

Как видно из приведенных графиков повышение температуры приводит к уменьшению емкости двойного электрического слоя. Такое поведение указывает на изменение структуры распределения заряда по поверхности электрода, что в дальнейшем приведет к питтинговой коррозии стали. Из рис.2 видно, что сопротивление заряда переноса во всех трех растворах также уменьшается, а т.к. скорость коррозии и сопротивление переноса заряда – это обратно

пропорциональные зависимости, то уменьшение R_p приведет к увеличению скорости коррозии с ростом температуры. Скорость коррозии в 1 и 2 растворе увеличивается с $3,26 \cdot 10^{-3}$ до $7,60 \cdot 10^{-3}$ мм/год, что по ГОСТу 9.502-82 соответствует полностью устойчивой стойкости металла и неактивной коррозионной системе, но при этом в 3 растворе скорость растет быстрее и составила при 23°C $2,10 \cdot 10^{-3}$ мм/год, а при 80°C $10,72 \cdot 10^{-2}$ мм/год, что, согласно ГОСТу, соответствует повышенной устойчивости стали и низкой активности коррозионной системы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Химушин Ф.Ф., Нержавеющие стали – М: Металлургия, 1967. – 799с.
2. Акимов Г.В. Природа коррозионной стойкости нержавеющей сталей, исследования по нержавеющей стали – М: АН СССР, 1945. – 243с.
3. Тусупжанов А.Е., Ерболатулы Д., Квеглис Л.И. Структурно-фазовые состояния и напряжение течения при пластической деформации стали 12Х18Н10Т // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. 2019. 12(4) – 438-448с.
4. Мамедова А.К., Расулов А.И., Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., Умарова Ю.А., Базаев Р.М. Коррозионное поведение стали марки 12Х18Н10Т в расплавах солевых составов невариантного равновесия в системе $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--NaCl--KNO}_3\text{--Sr(NO}_3)_2$ и в элементах ее ограничения. // Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Естественные и точные науки, 2017. Т.11 №1. – 23-33с.
5. Виноградова С.С., Тагиева Р.Ф., Ахметова А.Н. Методика расчета модуля импеданса для коррозионного мониторинга состояния поверхности хромоникелевых сталей. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 2020. Т. 63 №3. – 60-66с. DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6092.
6. Zhonghua Ren, Gabriel da Silva. Atmospheric Oxidation of Piperazine Initiated by OH: A Theoretical Kinetics Investigation // American Chemical Society, 2019. 1-13с. DOI: 10.1021/acsearchspacechem.9b00227.
7. Martine Largeton. Protocols for the Catalytic Oxidation of Primary Amines to Imines. // European Journal of Organic Chemistry, 2013. HAL Id: hal-02384718.
8. Gary Rochelle, Eric Chen, Stephanie Freeman, David Van Wagener, Qing Xu, Alexander Voice. Aqueous piperazine as the new standard for CO₂ capture technology. // Chemical Engineering Journal, 2011, №171. DOI:10.1016/j.cej.2011.02.011.

СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНКИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ПОСЛЕ РАЗЛИЧНЫХ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Кондратьев Михаил Валерьевич^{1,2}

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²Пермская научно-производственная приборостроительная компания, Пермь, Россия

Диоксид кремния характеризуется низким показателем преломления, прекрасными механическими свойствами: высокая прочность и упругость – поэтому активно используется в оптике и микроэлектронике [1]. Пленка диоксида кремния, полученная методом термического окисления, наиболее широко используется для создания МЭМС (микроэлектромеханических систем) структур на поверхности кремния при помощи микрообработки. Метод химического травления кремния позволяет формировать структуры с точностью нескольких долей микрометров [2]. Однако, размер получаемых структур определяется качеством адгезии фоторезиста к пленке диоксида кремния [3].

На поверхности плёнки диоксида кремния, полученной методом термического окисления во влажной среде, преобладают силанольные группы Si-OH, которые являются гидрофильными и препятствуют хорошему смачиванию гидрофобным фоторезистом. Такие группы также образуются при адсорбции воды и её взаимодействии с силановыми группами Si-O-Si.

Целью данной работы является оценка влияния различных методов обработки на состояние поверхности диоксида кремния.

Исследование состояния поверхности плёнки SiO₂, полученной термическим окислением кремния во влажной среде при температуре 1000 °С, а именно дисперсионной и полярной компоненты поверхностной энергии выполнено методом лежащей капли на приборе «Анализатор контактного угла оптический ОСА 20». Использовались жидкости различной природы: вода – полярная, глицерин – неполярный, ДМСО (диметилсульфоксид) – высокодисперсный.

Для модификации поверхности оксидной плёнки и улучшения адгезии были предложены следующие методы: обработка в ГМДС (гексаметилдисилазан), отжиг при 200°С и 600°С, обработка в кислоте Каро (H₂SO₅).

Результаты измерений представлены в таблице.

Таблица

Значения поверхностной энергии диоксида кремния после различной обработки

№ п/п	Условия обработки плёнки SiO ₂	Дисперсная, γ^D , Н/м	Полярная, γ^P , Н/м		Полная γ , Н/м
			γ^+	γ^-	
1	Необработанная	26,50	26,35		52,85
2	200°С	6,17	19,58	34,40	60,14
3	600°С	3,81	24,59	36,80	65,20
4	Кислота Каро	1,86	29,37	53,34	84,57
5	ГМДС	44,78	1,01	14,43	60,22

При подготовке поверхности диоксида кремния методами 2, 3 и 4 наблюдается увеличение полной энергии, при этом уменьшается дисперсная составляющая. Полярная компонента увеличивается. Вероятно, отжиг и окисление способствует удалению молекул воды, связанных водородными связями с силанольными группами, это приводит к повышению их поверхностной концентрации и увеличению полярной энергии [4]. Предположительно, так как ГМДС легко гидролизует водой [5], он активно взаимодействует с силанольными группами, присоединяясь к ним и образуя Si-CH₃ связи, что приводит к снижению полярного эффекта поверхности.

Известно, что фоторезист является неполярной жидкостью [6], следовательно, метод обработки в ГМДС, который приводит к понижению полярной компоненты поверхностной энергии является приоритетным в процессах фотолитографии.

По результатам, представленным в таблице, в ряду использованных методов модификации поверхности SiO₂, обработка в ГМДС обеспечивает максимальное снижение полярности поверхности в то время, как при обработке в кислоте Каро наблюдается обратный эффект.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. У. Болтон Конструкционные материалы: металлы, сплавы, полимеры, керамика, композиты Карманый справочник // Пер. с англ. – Москва. Издательский дом «Додэка-XXI», 2004 – 320 с., ил (Серия «Карманый справочник»)

2. Е. И. Иващенко, Ю. Б. Цветков Метод размерного стоп-травления кремния в производстве изделий микромеханики // Нано- и микросистемная техника. – 2000. – №1. – С. 6.
3. Родионов Ю.А., Смирнов А.Г., Степанов А.А. Особенности химического травления кремния с маской фоторезиста // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2017. – С. 103-108.
4. J. Rayss, A. Gorgol, W. Podkościelny, J. Widomski & M. Chołyk Influence of the fused silica surface dehydroxylation on the adhesion of epoxyacrylate protective coatings used for optical fibers // Journal of Adhesion Science and Technology. – 1998. – №12. – С. 293-303.
5. К. А. Андрианов Кремнийорганические соединения. – Монография – Москва: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1955. – 521 с.
6. Фоторезист позитивный ФП-051КУ технические условия ТУ Ф-11833392-0-2006 [Электронный ресурс] // Фраст-М URL: https://frast.ru/frast_new/tpdf/tu051ku.pdf (дата обращения: 18.05.2022).

УСТАНОВЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПРОТОНООБМЕННЫХ СЛОЕВ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

*Корнилицын Андрей Романович, Якимов Александр Сергеевич, Черняков Илья Юрьевич,
Петухов Игорь Валентинович, Семенова Оксана Рифовна*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Кристаллы ниобата лития широко используются для изготовления различных интегрально-оптических устройств. Для создания волноводов в кристаллах используется протонный обмен. Источником протонов обычно является расплав бензойной кислоты при температурах 170°C...200°C. В результате ионного обмена:



На поверхности кристалла формируется протонобменный слой, состоящий из твердых растворов $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ различной структуры [1].

За счет повышения показателя преломления необыкновенного луча на поверхности кристалла образуется волновод, в котором свет распространяется за счет эффекта полного внутреннего отражения.

Полученные после протонного обмена волноводы не стабильны, для стабилизации характеристик волноводов проводится отжиг при температурах 330°C...370°C.

Структура протонобменных слоев зависит от многих факторов, в том числе от состава бензойной кислоты, используемой для протонного обмена [2, 3]. Наличие примесей воды в бензойной кислоте может оказывать влияние на процесс протонного обмена и структуру формируемых слоев [4,5].

Для протонного обмена использовалась бензойная кислота (БК), приготовленная различным образом: 1) бензойная кислота марки ч.д.а. в состоянии поставки с «естественным» содержанием влаги; 2) та же БК после сушки в эксикаторе над прокаленным хлоридом кальция в течение 7 суток (высушенная БК); убыль массы 0.02%; 3) та же БК после выдержки в эксикаторе в условиях относительной влажности воздуха 100% в течение 5...7 суток; увеличение массы 0.02%.

Протонный обмен производился в герметичном циркониевом реакторе в расплаве бензойной кислоты при температуре 175°C в течение 6 ч. Использовались образцы ниобата

лития (X-срез) производства СQT (КНР). Последующий отжиг производился на воздухе при 370°C.

Для исследования фазового состава протонообменных слоев использовали ИК-спектроскопию и рентгеноструктурный анализ, оптические характеристики волноводов исследовали методом модовой спектроскопии (призмного ввода).

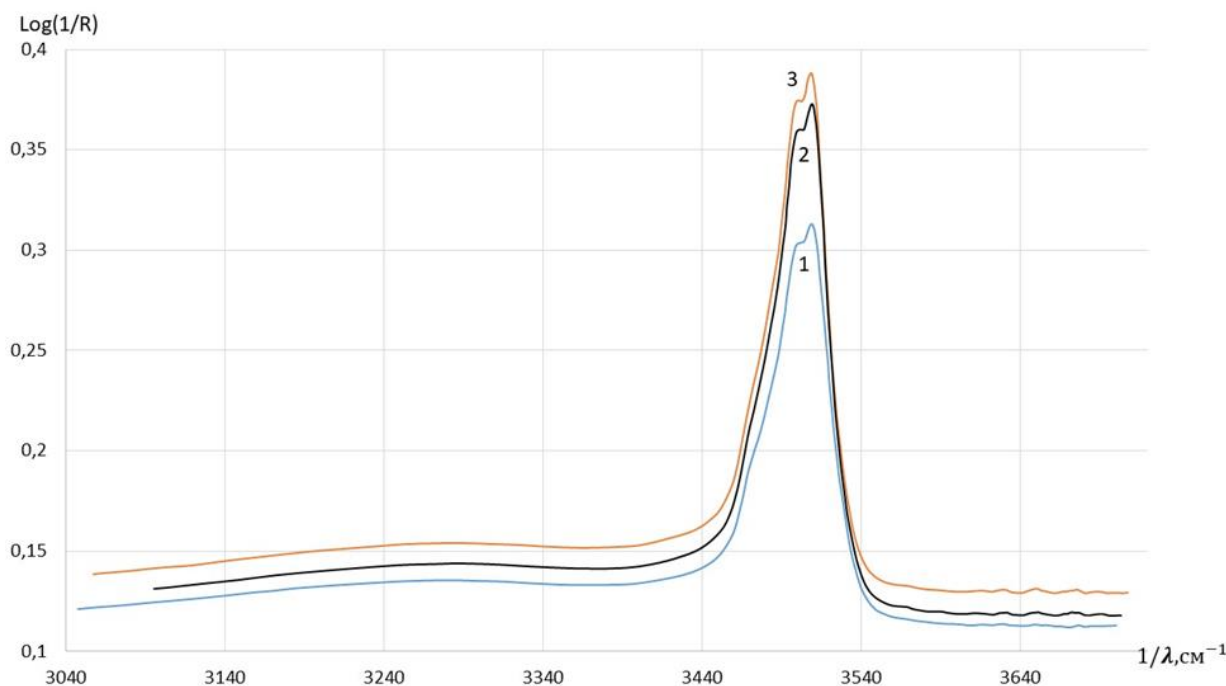
В результате протонного обмена формируются волноводы со ступенчатым профилем, характеристики волноводов приведены в табл.1. Использование влажной бензойной кислоты приводит к увеличению глубины волновода, приращения показателя преломления для всех образцов бензойной кислоты достаточно близки (табл. 1).

Таблица 1

Приращение показателя преломления на поверхности волновода $\Delta n_e(0)$ и глубина волновода (δ) протонообменных планарных волноводов после ПО (175°C, 6 ч) в бензойной кислоте с разным содержанием примесей воды

Бензойная кислота	$\Delta n_e(0)$	δ , мкм
Высушенная	0,1172	1,57
С естественным содержанием влаги	0,1177	1,56
Выдержанная в условиях 100% влажности	0,1169	2,00

ИК-спектры поглощения протонообменных слоев приведены на рис.1. Имеющиеся в спектре пики обусловлены поглощением, вызванным образованием в результате протонного обмена ОН-группы в решетке ниобата лития. Декомпозиция пиков проводилась с использованием программы Fituk, результаты представлены в таблице 2.



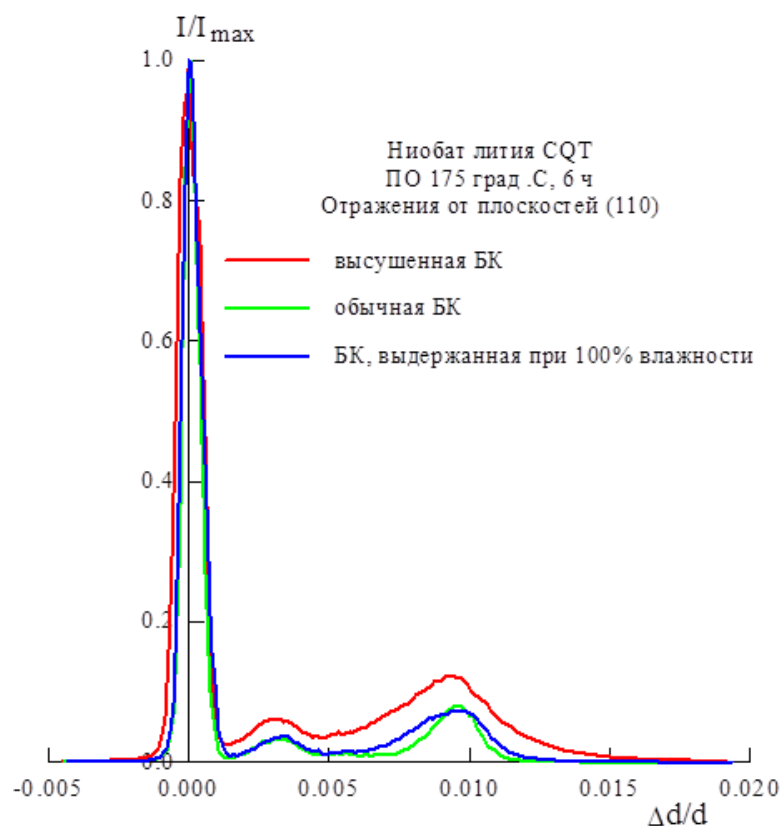
*Рис.1. ИК-спектры протонообменных слоев на поверхности ниобата лития. Условия ПО:
1 – высушенная БК; 2 – БК с естественным содержанием влаги;
3 – БК, выдержанная в условиях 100% влажности, 175°C, 6 ч*

*Характеристики пиков поглощения протонообменных слоев,
полученных в различной бензойной кислоте*

Бензойная кислота	№ пика	Относительная интенсивность пика	Положение максимума, см ⁻¹	Ширина пика на половине максимума, см ⁻¹	Относительная площадь пика, %
ОБК	1	0,025	3285,9	393,6	48,7
	2	0,12	3487,7	50,8	29,4
	3	0,16	3505,8	27,2	21,9
БК	1	0,026	3284,6	392,8	49,8
	2	0,11	3487,6	51,6	28,4
	3	0,16	3505,9	27,6	21,7
ВБК	1	0,023	3285,5	393,4	52,0
	2	0,092	3487,7	53,1	27,6
	3	0,12	3506,5	29,2	20,5

Полученные в результате декомпозиции пики соответствуют в порядке роста значения $1/\lambda$ следующим фазам: 3285 см⁻¹ – β_2 , β_3 -фазам, 3485 см⁻¹ – α -фазе, 3506 см⁻¹ – β_1 -фазе. Из результатов табл.2 следует, что с ростом содержания влаги в бензойной кислоте доля первого широкого пика, соответствующего β_2 , β_3 -фазам, что может свидетельствовать об интенсивности протонного обмена в наиболее влажной бензойной кислоте.

Результаты рентгеноструктурного анализа также указывают на влияние влаги на фазовый состав протонообменных слоев (рис.2).



*Рис.2 $\theta/2\theta$ кривые протонообменных слоев на ниобате лития,
сформированные в бензойной кислоте с различным содержанием влаги*

Результаты декомпозиции пиков представлены в табл. 3. Анализ результатов, представленных в таблице, позволяет сделать следующие предположения: 1-й пик соответствует подложке – ниобату лития, далее идет пик α -фазы с достаточно низкими

деформациями кристаллической решетки в направлении перпендикулярном подложке (ϵ_{33}), затем по увеличению ϵ_{33} следует пик, соответствующий β_2 -фазе, далее пик β_3 -фазы и пик с наибольшими значениями деформации, соответствующий β_1 -фазе. С ростом содержания влаги в бензойной кислоте увеличиваются деформации β_1 -фазы, а также увеличивается интенсивность пика β_3 -фазы и соответствующие ей деформации кристаллической решетки.

Это указывает на то, что с ростом содержания влаги увеличивается интенсивность протонного обмена в кристаллах ниобата лития.

Таким образом, все использованные в работе методы указывают на увеличение содержания протонов в кристаллической решетке в результате протонного обмена в бензойной кислоте с большим содержанием влаги. Фазовый состав протонообменных слоев во всех случаях одинаков, но при этом изменяется соотношение регистрируемых фаз.

Таблица 3

Характеристики пиков протонообменных слоев, полученных в различной бензойной кислоте

Образец	Пик	Относительная интенсивность пика	$\epsilon_{33} \cdot 10^3$	Ширина пика на половине максимума $\cdot 10^3$	Относительная площадь пика, %
ОБК	1	0,95	0	0,74	42,7
	2	0,48	0,42	0,51	14,8
	3	0,058	3,10	3,06	10,7
	4	0,022	6,05	2,00	2,7
	5	0,118	9,21	4,09	29,1
БК	1	0,82	0	0,51	43,6
	2	0,45	0,33	0,57	26,5
	3	0,022	3,20	1,34	3,0
	4	0,012	4,10	9,96	12,8
	5	0,073	9,49	1,86	14,1
ВБК	1	0,91	0	0,61	49,8
	2	0,37	0,47	0,64	21,4
	3	0,033	3,18	2,32	6,9
	4	0,029	7,98	3,93	10,3
	5	0,058	9,86	2,24	11,7

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта № 20-42-596001.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Коркишко Ю.Н., Федоров В.А. Структурно-фазовая диаграмма протонообменных $H_xLi_{1-x}NbO_3$ -волноводов в кристаллах ниобата лития // Кристаллография. 1999. Т. 44. №2. С. 271-280.
2. Rambu A.P., Apetrei A.M., Doutre F., Tronche H., De Micheli M.P., Tascu S. Analysis of high-index contrast lithium niobate waveguides fabricated by high vacuum proton exchange // J. Lightwave Technol. 2018. Vol. 36 №13. P. 2675–2684. <https://doi.org/10.1109/JLT.2018.2822317>
3. Rambu A.P., Apetrei A.M., Tascu S. Role of the high vacuum in the precise control of index contrasts and index profiles of $LiNbO_3$ waveguides fabricated by high vacuum proton exchange // Optics and Laser Technology. 2019. Vol. 118. P. 109–114. <https://doi.org/10.1109/JLT.2018.2822317>
4. Петухов И.В., Кичигин В.И., Мушинский С.С., Минкин А.М., Шевцов Д.И. Влияние воды, содержащейся в бензойной кислоте, на процесс протонного обмена, структуру и свойства

- протонообменных волноводов на монокристаллах ниобата лития // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. №1. С. 119-123.
5. Mushinsky S.S., Minkin A.M., Kichigin V.I., Petukhov I.V., Shevtsov D.I., Malinina L.N., Volyntsev A.B., Shur V.Ya. Water effect on proton exchange of X-cut lithium niobate in the melt of benzoic acid // Ferroelectrics. 2015. Vol. 476. №1. P. 84-93. <https://doi.org/10.1080/00150193.2015.998530>

ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРОВ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ В СЕРОУГЛЕРОДЕ ПРИ 298,15 К

Крушева Мария Анатольевна, Соловьев Сергей Николаевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия

Развитие представлений в области химии фуллеренов, в частности термодинамики их растворов, требует наличия надежных данных по энтальпиям растворения этих веществ в различных растворителях. Данные по энтальпиям растворения фуллерена C₆₀ в литературе достаточно ограничены [1-7]. В ряде растворителей, в том числе и изученных в предыдущих работах, отмечается расхождение в полученных величинах, существенно превышающее погрешности измерений, и достигающее в случае сероуглерода, порядка. В данной работе представлены результаты измерения энтальпии растворения фуллерена C_{60(к)} в сероуглероде при температуре 298,15 К.

Фуллерен C₆₀ был выделен в РНЦ «Курчатовский институт» из продуктов испарения графита. Перекристаллизованный из толуола препарат содержал не менее 99,9 масс. % основного вещества.

Измерения энтальпий растворения были выполнены в герметичном калориметре с изотермической оболочкой [8,9], имевшем следующие характеристики: термометрическая чувствительность $8 \cdot 10^{-6}$ К; калориметрическая чувствительность $6 \cdot 10^{-3}$ Дж; сопротивление полупроводникового термометра 20090 Ом; температурный коэффициент сопротивления 840 Ом/К; точность поддержания постоянной температуры оболочки $\pm 0,002$ К.

Надежность работы калориметрической установки была проверена путем измерения энтальпии растворения KCl_(к) в воде при 298,15 К при концентрации конечного раствора 0,020 м. Полученная величина $17,42 \pm 0,05$ кДж/моль совпала в пределах погрешности с наиболее надежными литературными данными [10]. Теплота разбивания стеклянной ампулы, измеренная в специальных опытах, найдена равной $0000 \pm 0,002$ Дж.

Тепловое значение калориметра, заполненного 220,00 г сероуглерода, было измерено электрическим способом в сериях из шести опытов и найдено равным $1,278 \pm 0,007$ Дж/Ом. Полученная нами величина энтальпии растворения совпадает в пределах погрешности с одним из трех имеющихся в литературе значений [1,3,4]. Поскольку концентрационная зависимость энтальпии растворения C₆₀ в исследуемом растворителе невелика, при нахождении стандартной энтальпии растворения, помимо результата линейной экстраполяции указанной зависимости на нулевую концентрацию, принимали также во внимание энтальпию растворения при минимальной концентрации.

Определенная в работе стандартная энтальпия растворения C_{60(к)} в сероуглероде представлена в таблице 2, где t_0 – начальная температура, Ом; δ – поправка на теплообмен, Ом; $\Delta R_{\text{испр}}$ – исправленный подъем температуры, Ом; m – навеска фуллерена, мг; Q – количество теплоты в опыте за счет растворения, Дж; $\Delta H_{\text{раств}}$ – энтальпия растворения, кДж/моль.

Энтальпия растворения $C_{60(k)}$ в сероуглероде при 298,15 К

t_0 , Ом*	δ , Ом	$\Delta R_{испр}$, Ом	m, мг	ΔQ , Дж	$\Delta H_{раств}$, кДж/моль
24,36	-0,060	0,312	15,15	0,3984	-18,95
21,92	-0,150	0,382	18,35	0,4889	-19,20
20,18	-0,140	0,434	21,00	0,5548	-19,04
19,76	-0,205	0,404	19,55	0,5165	-19,00
31,92	0,040	0,430	20,90	0,5493	-18,94
$\Delta H_{ср} = -19,03$ кДж/моль; $\delta = 0,005$ кДж/моль					
31,21	0,18	0,773	37,20	0,9885	-19,15
29,92	0,15	0,691	33,45	0,8833	-19,03
28,75	0,13	0,664	31,90	0,8466	-19,17
25,90	0,17	0,678	32,75	0,8662	-19,06
23,57	0,26	0,620	29,75	0,7926	-19,20
$\Delta H_{ср} = -19,12$ кДж/моль; $\delta = 0,003$ кДж/моль					
31,75	0,17	0,857	41,05	1,095	-19,22
35,21	0,12	0,845	40,80	1,080	-19,08
30,78	0,07	0,917	44,15	1,172	-19,13
35,93	0,08	0,984	47,24	1,257	-19,17
$\Delta H_{ср} = -19,15$ кДж/моль; $\delta = 0,003$ кДж/моль					

Определенная в работе стандартная энтальпия растворения $C_{60(k)}$ в сероуглероде при 298,15 К составляет $-19,1 \pm 0,1$ кДж/моль

Измерение энтальпий растворения фуллеренов имеет ряд экспериментальных трудностей. Во-первых, в силу низкой скорости растворения фуллеренов эксперимент занимает длительное время. Во-вторых, на величины энтальпий растворения оказывает влияние, внося определенные погрешности, склонность молекул фуллеренов к образованию кристаллосольватов с молекулами растворителей. Фуллерен при растворении взаимодействует с растворителем и определенным образом структурирует его. Видимо, это осуществляется за счет образования сольватов фуллерена.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

- Smith A.L., Walter E., Korobov M.V., Gurchich O.L. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100, p.6775-6780.
- Korobov M.V., Mirakyan A.L., Avramenko N.V., Oloffson G., Smith A.L., Ruoff R.S. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103, p.1339-1346.
- Yin J., Wang B.H., Li Z.F., Zhang Y.M. // J. Chem. Thermodynamics. 1996. V. 28, p. 1145-1151.
- Volpe P.L.O., Dias G.H.M., Herbst M.H., Torres R.B., Gobi J.M. // Abstracts 28th International conference on Solution Chemistry. 2003. Debrecen. Hungary. p. 175.
- Korobov M.V., Mirakyan A.L., Avramenko N.V., Valeev E.F., Neretin I.S., Skovokhotov Yu.L., Smith A.L., Oloffson G., Ruoff R.S. // J. Phys. Chem. 1998. V.102. p. 3712-3717.
- Smith A.L., Strawhecker K., Shirasi h., Oloffson G., Wadso I., Qvarnstrom E.// Recent Advances in the Chemistry and Physics of fullerenes and Related Materials. Kadish K.M., Ruoff R.S. Eds. 1997. PV. 97-14, p. 599.
- Zhou X., Liu J., Jin Z., Wu Y., Gu Z., Yun J., Wang B., Li Z., Zhang Y. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials.
- Соловьев С.Н., Шаталов К.И. // ЖФХ. 2009. т. 83, №6, с.1193-1195.
- Соловьев С.Н., Корунов А.А, Зубков К.Г., Фирер А.А.// ЖФХ. 2012. т.86, №3, с.590-592.
- Термические константы веществ // Справочник под ред. В.П. Глушко. 1984. ВИНТИ. Вып. 10, часть 2. – 441 с.

КОРЕЛЛЯЦИЯ МЕЖДУ ЭНТАЛЬПИЯМИ РАСТВОРЕНИЯ, ЭНТАЛЬПИЯМИ ПЕРЕНОСА И ДИПОЛЬНЫМИ МОМЕНТАМИ МОЛЕКУЛ ДЛЯ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА

Крушева Мария Анатольевна, Соловьев Сергей Николаевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия

Измерение энтальпий растворения фуллеренов имеет ряд экспериментальных трудностей: из-за низкой скорости растворения фуллеренов эксперимент продолжителен по времени; на величины энтальпий растворения оказывает влияние склонность молекул фуллеренов к образованию кристаллосольватов с молекулами растворителей, что вносит определенные погрешности при проведении эксперимента. В данной работе показано, как величины энтальпий растворения и энтальпий переноса C_{60} из бензола в его производные коррелирует с дипольными моментами молекул.

Разные авторы при объяснении немонотонной зависимости растворимости фуллеренов опираются либо на явление ассоциации молекул фуллеренов в растворах [1, 3, 8], либо на образование сольватированных кристаллов. [7, 9]

Информация по энтальпиям растворения фуллеренов вообще и C_{60} в частности в индивидуальных растворителях весьма ограничена [2, 5, 9-12] и относится исключительно к 298,15 К. Определенные погрешности в величины энтальпий растворения вносит и склонность молекул фуллеренов к образованию кристаллосольватов с молекулами растворителей, что может приводить к занижению величин энтальпий растворения при данной температуре. Например, в случае бензола это расхождение достигает 20 раз [6, 13], а в случае сероуглерода 15 раз. [4, 5, 14]

Фуллерены помимо малой растворимости являются в большинстве случаев медленно растворимыми, что ведет к продолжительному по времени термодинамическому эксперименту, соответственно (особенно в случае калориметров с изотермической оболочкой) к увеличению погрешности получаемых величин и снижению их надежности. Из-за малой растворимости фуллерен в калориметрических опытах после разбивания ампулы падает на дно сосуда, где и происходит образование кристаллосольватов, которые постепенно растворяются.

Экстремальный ход температурной зависимости растворимости должен быть обусловлен определенным соотношением между величинами $\Delta_{sol}H^0$ и $\Delta_f H$. Для реализации максимума растворимости энтальпия растворения должна быть отрицательной, а величина энтальпии образования кристаллосольвата ($\Delta_f H$), будучи также отрицательной величиной, должна превышать энтальпию растворения фуллерена по абсолютной величине.

Весьма низкая растворимость требует измерения при определении энтальпий растворения очень маленьких количеств теплоты (например, опыты по определению энтальпий растворения C_{60} в CS_2 измерялись нами в 0,5 – 1 Дж теплоты!), но не все указанные выше работы удовлетворяют подобным требованиям надежности и точности.

В работе [15] для трех растворителей для 308,15 К получены положительные энтальпии растворения. Иными словами, знаки энтальпий растворения противоположны тем, которые дает уравнение Гиббса-Гельмгольца для температурной зависимости растворимости с ее максимумом. Это, несомненно, указывает на образование кристаллосольватов, меняющих традиционную термодинамику растворения.

Энтальпия первого процесса отрицательна и больше по модулю положительной энтальпии второго процесса. При более высокой температуре (308,15 К) возможно образование лишь непрочных кристаллосольватов, чья энтальпия образования по модулю оказывается меньше их энтальпии растворения.

Относительно несоответствия знаков величин энтальпий растворения C_{60} уравнению Гиббса-Гельмгольца для растворимости с температурным максимумом, несомненно оно

справедливо в отношении какого-то (каких-то) кристаллосольвата (кристаллосольватов). Термодинамические расчеты с измеренными энтальпиями растворения не совсем корректны, поскольку эти самые энтальпии растворения являются суммой не менее двух величин.

Закон Гесса позволяет представить переход $C_{60} \rightarrow$ раствор кристаллосольватов иным образом: $C_{60(k)} \rightarrow$ раствор $C_{60} \rightarrow$ раствор кристаллосольватов. Здесь просматривается возможность проверки правильности этой модели. Для этого необходимо произвести измерения энтальпии растворения C_{60} при более высоких температурах, когда образование кристаллосольватов маловероятно. Соответственно, можно измерить действительную энтальпию растворения C_{60} .

В таблице 1 сопоставлены величины измеренных в данной работе энтальпий растворения C_{60} в 7 растворителях при 298,15 К с величинами дипольных моментов молекул растворителей, взятые из [16].

Как видно, для производных бензола отмечается четкая корреляция между энтальпиями растворения, энтальпиями переноса и дипольными моментами молекул. И те, и другие величины растут (по абсолютной величине) с ростом дипольного момента молекул растворителя, то есть с усилением индукционного взаимодействия.

Таблица 1

Энтальпии растворения $C_{60(k)}$ в растворителях при 298,15 К

Растворитель	ΔH°_{∞} , кДж/моль	μ , Дебай
бензол	- 6,80 ± 0,15	0
толуол	- 8,65 ± 0,10	0,37
о-ксилол	- 10,00 ± 0,10	0,62
хлорбензол	- 12,5 ± 0,4	1,69
бромбензол	- 13,5 ± 0,4	1,77
о-дихлорбензол	- 12,9 ± 0,12	2,16
сероуглерод	- 18,9 ± 0,10	0

В таблице 2 представлены величины энтальпии переноса C_{60} из бензола в растворитель с величинами дипольных моментов молекул растворителей, взятые из [96].

Таблица 2

Энтальпии переноса C_{60} из бензола в растворитель при 298,15 К

Растворитель	$\Delta_{sol}H^0_{p-ритель} - \Delta_{sol}H^0$	μ , Дебай
толуол	- 1,85 ± 0,19	0,37
о-ксилол	- 3,20 ± 0,19	0,62
хлорбензол	- 5,7 ± 0,4	1,69
бромбензол	- 6,7 ± 0,4	1,77
о-дихлорбензол	- 6,1 ± 0,19	2,16
сероуглерод	- 12,1 ± 0,2	0

Растворение C_{60} в бензоле и сероуглероде связано со способностью фуллеренов образовывать комплексы с переносом заряда с внутримолекулярными донорами, обусловленную тем, что фуллерены имеют энергию сродства к электрону порядка 7 эВ, что в несколько раз превышает значение сродства к электрону внутримолекулярных акцепторов органических молекул.

Полученные закономерности поведения фуллеренов в растворах (нелинейная концентрационная зависимость, зависимость окраски раствора фуллерена от состава растворителя, зависимость теплоты растворения фуллеренов в органических растворителях от концентрации) можно использовать для теории разбавленных растворов неэлектролитов. Понимание процесса растворимости, сольватируемости фуллеренов, их состояния в растворе позволит в дальнейшем разработать и описать модель взаимодействия фуллерена с различными растворителями.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Безмельницын В. Н., Елецкий А. В., Окунь М. В. Фуллерены в растворах. // Успехи Физических Наук. 1998. Т. 168. №11. С. 1195 – 1220.
2. Тропин Т. В., Авдеев М. В., Аксенов В. Л. Кластеры C_{60} в слабополярных растворах фуллеренов. Данные малоуглового рассеяния нейтронов. // Кристаллография. 2007. Т. 52. №3. С. 505 – 508.
3. Безмельницын В. Н., Елецкий А. В., Степанов Е. В. О природе аномальной температурной растворимости фуллеренов в органических растворителях // ЖФХ. 1995. Т. 69. №4. С. 735 – 738.
4. Smith A. L., Walter E., Korobov M.V., Gurvich O. L. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100, p. 6775 – 6780.
5. Yin J., Wang B. H., Li Z. F., Zhang Y. M. // J. Chem. Thermodynamics. 1996. V. 28, p. 1145 – 1151.
6. Volpe P. L. O., Dias G. H. M., Herbst M. H., Torres R. B., Gobi J. M. // Abstracts 28th International conference on Solution Chemistry. 2003. Debrecen. Hungary. p. 175.
7. Doome R. J., Dermant S., Fonseca A., Hammida M., Nagy J. B. New Evidences for Anomalous Temperature-dependent Solubility of C_{60} and C_{70} Fullerenes in Various Solvent // Fullerene Science and technology. 1997. V.5. №7. P. 1593 – 1606.
8. Sun J. P., Bunker C. E. // Nature. 1993. V. 365. P. 398.
9. Smith A. L., Walter E., Korobov M.V., Gurvich O. L., Some enthalpies of solutions of C_{60} and C_{70} . Thermodynamics of the Temperature Dependence of Fullerene Solubility // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 6775 – 6780.
10. Avramenko N. V., Myrakyanyan A. L., Korobov M. V., Neretin I. S. Fullerene – Solvated Crystals: Stability and Role in Solubility Phenomena // High Temperatures – High Pressures. 1998. V. 30. P. 71 – 75.
11. Avramenko N. V., Korobov M. V., Parfenova A. M., Dorozhko P. A. et all. Thermochemistry of C_{60} and C_{70} Fullerene Solvates // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2006. V. 84. № 1. P. 259 – 262.
12. Korobov M. V., Mirakyan A. L., Avramenko N. V., Valeev E.F., Neretin I.S., Ruoff R. S. C_{60} – Bromobenzene Solvate: Crystallographic and Thermochemical Studies and their Relationship to Solubility in Bromobenzene // J. Phys. Chem. 1998. V.102. P. 3712 – 3717.
13. Smith A. L., Strawhecker K., Shirazi H., Oloffson G., Wadso I., Qvarnstrom Kadish K. M., Ruoff R. S. Eds. 18997. PV. 97 – 14. P. 599.
14. Zhou X., Liu J., Jin Z., Giu Z., Gu Z., Yun J., Wang B., Li Z., Zhang Y. Recent Advances in the chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. Kadish K. M., Rouff R. S. Eds. 1995. PV. 95 – 10. P. 1544.
15. Gurov A. A., Krusheva M. A., Solov'ev S. N. Thermochemistry of fullerene C_{60} solutions in toluene, o-xylene and o-dichlorobenzene. Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Series Natural Sciences. 2019. №3. P. 89–95.
16. Chemist's Handbook. V. 3. Ed B. P. Nikol'skii. 1964.

СПОСОБ МОРФОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ ИЗ НОЖЕН БАЯНОВСКОГО МОГИЛЬНИКА ПЕРМСКОГО КРАЯ

*Курунова Екатерина Александровна¹, Иванов Петр Алексеевич¹,
Каменщиков Олег Юрьевич¹, Данич Андрей Васильевич²*

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

² Пермский государственный гуманитарно-педагогический университета, Пермь, Россия

Использование в археологии результатов, полученных методами естественных наук, расширяют наше представление о быте и укладе жизни древнего населения. Перспективным представляется работа на стыке археологии и химии с применением сквозных технологий, обозначенных в Национальной технологической инициативе, например, разработка компьютерных нейросетей, позволяющих автоматизировать экспертный анализ.

В эпоху средневековья дерево являлось распространенным материалом для использования в различных целях: строительства домов и фортификационных укреплений, создания предметов интерьера, домашней утвари, сельскохозяйственных орудий, ремесленных инструментов, средств передвижения и многое другое. Однако этот огромный пласт материальной культуры не сохранился до нашего времени в силу особенностей т.н. «сухого» культурного слоя. Наиболее массово остатки древесины в сухом культурном слое представлены в форме угля [1,2].

Все многолетние растения в условиях умеренного климатического пояса имеют период покоя в зимние месяцы, что обуславливает различную скорость нарастания древесины и формирования годичных колец. Этот процесс максимально интенсивен весной и постепенно замедляется к осени, в результате создается неоднородная размерность проводящих сосудов и клеток древесины. Кроме того, деревья, принадлежащие различным ботаническим семействам, формируют внутри годичного кольца специфический рисунок сочетания клеток и сосудов. Он различается у различных родов растений, что позволяет использовать этот признак при диагностике древесины или древесных углей даже спустя промежуток времени [3].

В цитированных работах отмечается важность более широкого применения методов *charcoalology* – анализа и идентификации пород древесины в археологии. Публикация посвящена результатам изучения деревянных основ ножен с металлическими обкладками, происходящих из материалов Баяновского могильника Пермского края.

Баяновский могильник, датируемый IX – первой половиной X вв., является одним из наиболее изученных памятников ломоватовской археологической культуры (исследовано более 500 погребений). Ножны с металлическими обкладками, зачастую декорированные с помощью разных ювелирных техник (инкрустация, филигрань, зернь, чеканка, художественное тиснение и т.д.) являются одной из наиболее выразительных категорий находок. В 2021 году в рамках изучения средневекового наследия Пермского края проводилось всестороннее исследование этой категории изделий. Первые результаты исследования позволили прийти к важным выводам об особенностях распространения и функционирования изделий [4].

В рамках изучения рассматриваемой категории изделий была проведена идентификация материала, использованного при изготовлении внутренней основы ножен. Исследование выполнялось по специально разработанной для археологических образцов методике, заключающейся в пиролизе микрообразцов в условиях синхронного термического анализа (прибор STA 449 F1 Jupiter, Netzsch Германия), создании паллета из карбонизированных остатков, приклеенных с помощью электропроводящего клея на алюминиевой фольге и дальнейшего анализа с помощью сканирующей электронной микроскопии, совмещенной с рентгенофлуоресцентным анализатором (прибор Hitachi S3400N, Япония). Применяемая методика позволяет идентифицировать породу древесины

низкой сохранности, одновременно подготавливая образец для рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА), позволяющего идентифицировать как органические и костные останки, так и контакта образца с металлами. Всего для определения было отобрано 23 образца из ножен Баяновского могильника. Идентификация археологических образцов проводилась по предварительно подготовленным по данной методике эталонным образцам древесины известных пород.

Установлено, что для изготовления основы ножен материалом выступала береза (18 образцов), а также берёза и кость (2 образца). Также часть отобранных проб представляли собой фрагменты костей (3 образца), что было подтверждено рентгенофлуоресцентным анализом.

По результатам работы предложен способ создания нейронной сети, автоматизирующей обработку экспериментальных данных при определении пород коксового остатка древесины методом сканирующей электронной микроскопии и предоставляющей результат в виде вероятности отнесения микрофотографии к определенной группе анатомического рисунка тканей породы.

Предложено обучить нейросеть на основе базы данных микрофотографий, которая будет включать в себя микрофотографии коксовых остатков древесины наиболее популярных в Пермском крае пород, снятых на электронном микроскопе в трех измерениях: тангенциальном (TLS), радиальном (RLS) и поперечном, при увеличении 100-1500 крат, а также микрофотографии костных фрагментов. Ключевой возможностью проектируемого программного комплекса является возможность значительного ускорения экспертного анализа при снижении ошибок и повышении воспроизводимости результатов.

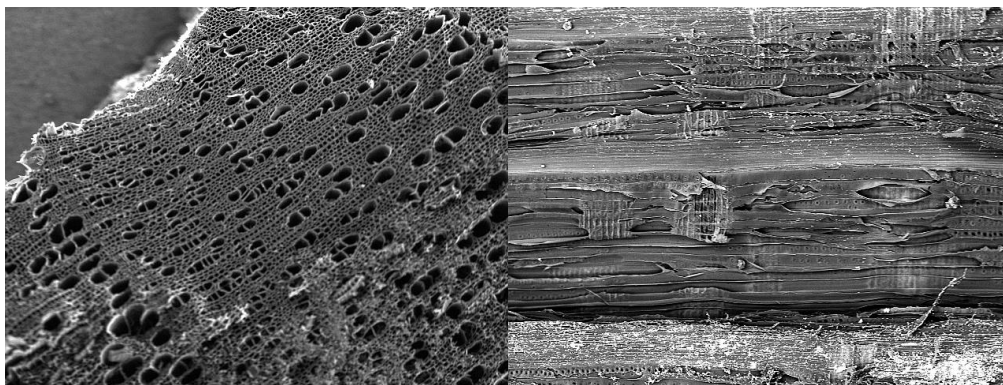


Рис. 1. Эталонные образцы карбонизированной березы с увеличением 100х.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Опыт определения пород древесины методом сканирующей электронной микроскопии (по материалам рождественского городища в Пермском крае) / И. Г. Мокрушин, М. П. Красновских, П. А. Иванов [и др.] // Труды Камской археолого-этнографической экспедиции. – 2019. – № 15. – С. 34-43.
2. Н. С. Семяняк, А. А. Гольева, А. С. Сыроватко, А. А. Трошина Определение пород дерева по углям для целей палеоэкологических реконструкций (по материалам археологических памятников второй пол. I тыс. Н. Э. На Средней Оке) // Проблемы региональной экологии. 2018. №4.
3. Гольева, А. А. Информационные возможности определения пород по углям и древесине в археологических исследованиях / А. А. Гольева // Археология Подмосковья. – 2005. – № 2. – С. 300-308.
4. Подосёнова Ю.А., Крыласова Н.Б., Данич А.В. Деревянные ножны с металлическими обкладками в средневековом Пермском Предуралье. Публикация принята в печать на 2022 год в журнал «Поволжская археология».

ТЕРМИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА СТЕКЛО-БАЗАЛЬТОВЫЕ ОБРАЗЦЫ

Леонов Константин Викторович, Корзанов Вячеслав Сергеевич

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Известно, что изделия, полученные из расплавленных базальтов, зарекомендовали себя, как прочные, устойчивые к воздействиям воды, агрессивных сред и биологических объектов, универсальные материалы, которые могут быть применяться в нефтяной и химической промышленности, в машиностроении и пищевой отрасли.

При нагревании базальтов жидкая фаза начинает появляться при температуре 1100-1150°C, при 1200°C основная масса породы (до 90 %) переходит в расплавленное состояние, а при 1300°C большинство составов полностью расплавляется. Это полностью соответствует результату анализа диаграммы состояния четырехкомпонентной системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ [1].

Аналитические данные указывают на то, что термическое воздействие на сырьевые смеси на основе базальтов, принадлежащие системе $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O}$, приводит к появлению жидкой фазы при температуре 1280°C, а при достижении 1450°C объемная доля расплава достигает 20-30 %. По другим данным – особенностью сырьевых смесей, на основе базальта, является возникновение жидкой фазы при температурах 1100-1150°C, при 1250-1300°C порода плавится, объемная доля расплава в этом температурном интервале достигает 30 % [2].

Термограмма стеклянного порошка (Рис.1), вводимого в смесь с базальтом, показала, что нагревание не влияет на массу исследуемого образца. При этом ДСК-зависимость с начала термического воздействия движется вверх – в экзотермическом направлении, обнаруживая слабо выраженные термические эффекты: едва заметный экзотермический с максимумом при 263°C, эндотермический, выраженный площадкой в интервале температур 567-592°C и заключительный экзотермический при 885°C. Причина первого эффекта не ясна, так как возможность химического взаимодействия в этой температурной области сомнительна. Второй эффект, может быть вызван переходом встречающихся в стекле локальных фрагментов кварца из α - в β -модификацию [3]. После термической площадки угол ДСК-зависимости возрастает, что можно связать с увеличением текучести стекла. Заключительный эффект свидетельствует о возможности химического взаимодействия в этой области температур между компонентами стекла, находящегося в текущем состоянии [4].

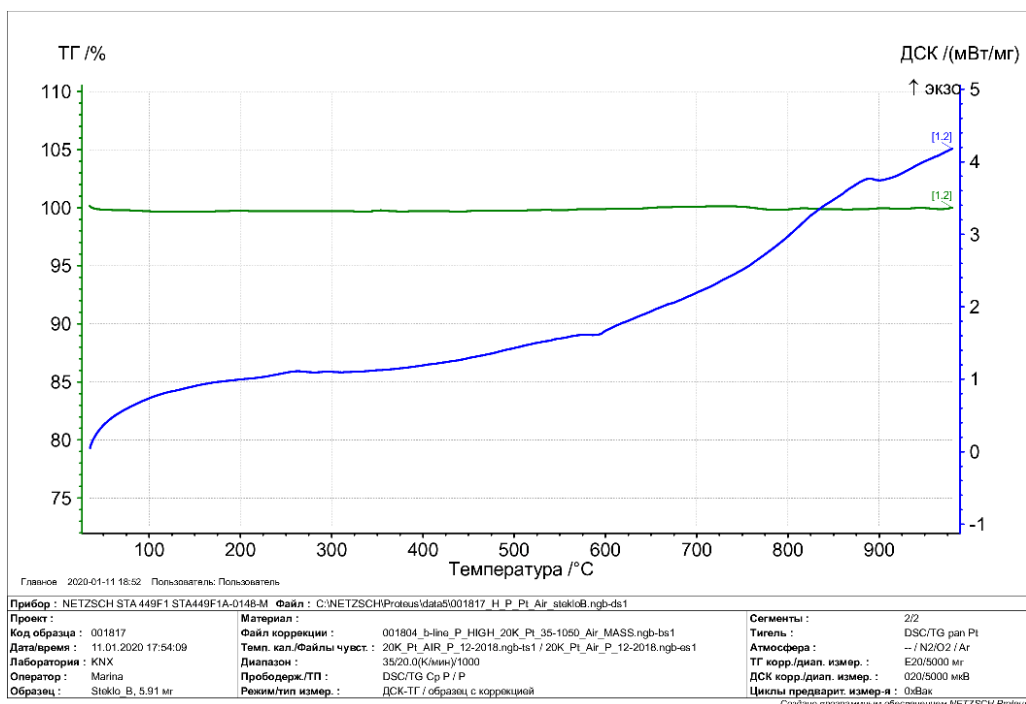


Рис. 1. Термограмма используемого стекла.

Термический анализ используемого базальтового порошка (Рис. 2) показывает снижение массы образца на 4 % за счет удаления адсорбированной воды (эндотермический эффект с минимумом при 112°C), химически связанной воды (эндотермический эффект с минимумом при 572°C) и углекислого газа (эндотермический эффект с минимумом при 687°C), при разложении карбонатного компонента, о чем свидетельствует синхронно проведенный масс-спектрометрический анализ (Рис. 3) [5].

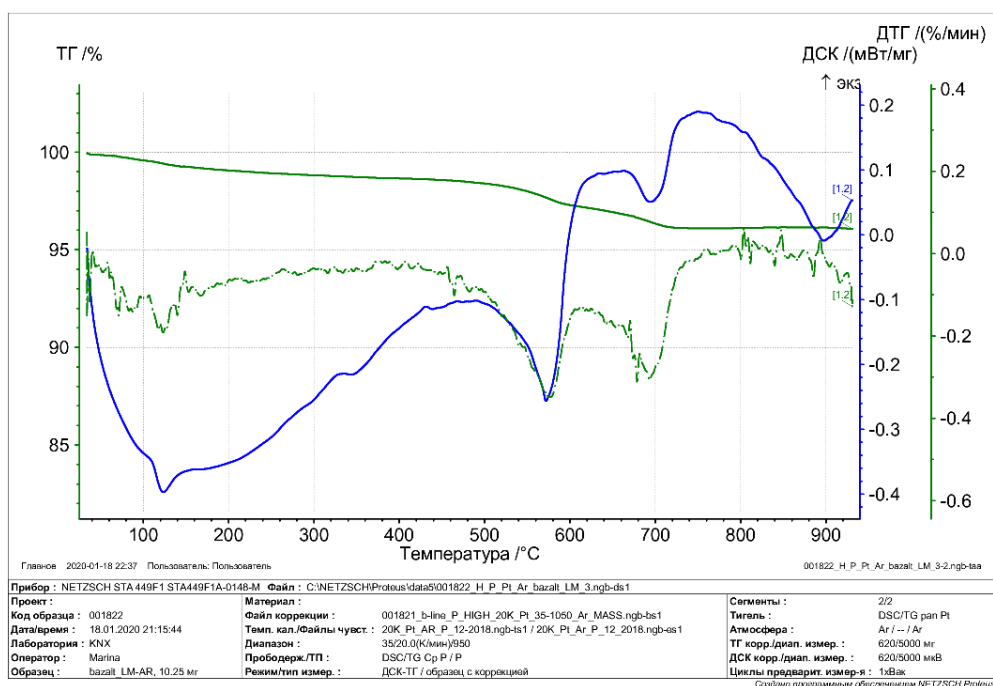


Рис. 2. Термограмма базальта Ломовского месторождения.

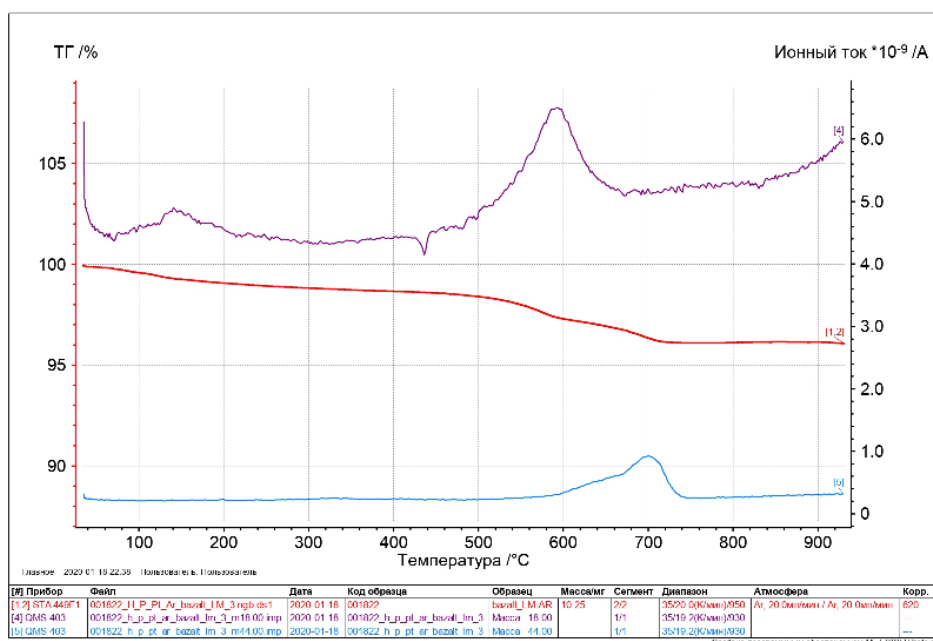


Рис. 3. Данные масс-спектрометрического исследования базальта Ломовского месторождения.

На основании проведенного термического анализа при сопоставлении термограмм стекла и базальта было сделано заключение, комбинирование этих компонентов позволяет получить вспененный продукт термической переработки. Так как увеличение текучести стекла практически совпадает с удалением химически связанной воды и предшествует выделению углекислого газа при разложении карбонатного компонента базальта. Сочетание этих явлений позволяет закапсулировать водяной пар и углекислый газ в виде пор в формирующемся стекле.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Лотов В. А. – Состав, свойства цементных сырьевых смесей, получение и свойства портландцементного клинкера. Методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельной работе по курсу Технология цемента. – Томск: Изд. ТПУ, 2006. – 32 с.
2. А. Г Додокеев «Строительные материалы». М.: «Высшая школа» 2008 г.
3. ГОСТ 5382-91. Цементы и материалы цементного производства.
4. Ходакова Н.Н., Татаринцева О.С. Оценка возможности применения горных пород в производстве базальтового непрерывного волокна // Сб. докл. VI Всерос. науч.-практ. конф. «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья», Белокуриха, 31 мая-2 июня, М.: ЦЭИ «Химмаш». – 2006. – С.162-170.
5. Сухарев М.Ф. Производство теплоизоляционных материалов и изделий. Учебник для подготовки рабочих на производстве. М., «Высшая школа», 1969. с. 304.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ НА рН ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ МОНТМОРИЛЛОНИТОВОЙ ГЛИНЫ

Мырзина Наталья Ивановна, Щербань Марина Григорьевна, Середин Валерий Викторович
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Из существующих способов очистки воды сорбционный является одним из распространённых, однако его эффективность напрямую зависит от выбора сорбента. В настоящее время в промышленности в качестве пористых адсорбентов применяют активные угли, силикагели, глинистые минералы и др.

Применение природных минералов в очистке сточных вод приемлемо с экологической и экономической точки зрения, но зачастую такие материалы не обладают нужными сорбционными свойствами и их необходимо модифицировать. В результате модифицирования получают сорбенты с отличной от исходного минерала природой поверхности, сочетающие в себе полезные свойства исходного материала и синтетических сорбентов [1].

Кислотная обработка природных глин является распространённым способом получения пористых адсорбентов. Активация направлена на повышение адсорбционной ёмкости и развития удельной поверхности.

Согласно анализу литературы, не существует универсального способа кислотной обработки, позволяющего получить максимальную удельную поверхность для различных типов глин [2].

На свойства полученных данным способом сорбентов оказывают влияние такие условия, как природа кислоты, время выдержки, температура. В зависимости от этого сорбенты приобретают те или иные физико-химические характеристики.

Настоящая публикация посвящена изучению влияния химического модифицирования на рН изоэлектрической точки монтмориллонитовой глины.

Монтмориллонитовую глину модифицировали серной кислотой в течение 1 часа. рН ИЭТ определяли методом весового титрования согласно методике [3].

Для немодифицированной глины значение рН в изоэлектрической точке (рНИЭТ) составляло 7,9. В процессе модифицирования ионы водорода активирующей кислоты встраиваются в изменённую структуру минерала и нейтрализуют отрицательный заряд – происходит переход глины в Н-форму, что приводит к смещению рНИЭТ в кислую область. Проведённые эксперименты показали, что для исходной глины ионная сила раствора не влияет на данную характеристику, тогда как для модифицированной рост ионной силы раствора приводит к незначительному понижению рНИЭТ, что может быть обусловлено переходом глины в натриевую форму.

После кислотной обработки, модифицированные глинистые породы могут быть использованы как в качестве сорбентов, так и в качестве катализаторов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Климов, Е. С. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е. С. Климов, М. В. Бузаева. – Ульяновск : УлГТУ, 2011. – 201 с. – ISBN 978-5-9795-0910-5.
2. Панкина Г.В., Чернавский П.А., Локтева Е.С., Лунин В.В. Оптимизация кислотной обработки бентонитовых глин отечественных месторождений // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. 2010. Т.51. №2. С.75-80.
3. Мосталыгина Л.В., Мосталыгин А. Г., Костин А.В., Елизарова С.Н., Абабкова Н.А. Определение точки нулевого заряда бентонитовой глины зырянского месторождения методом весового титрования // Вест. Курганского гос. ун-та. – Серия «Естественные науки». – Вып.5. – Курган: Изд-во Курганского гос. ун-та, 2012. – С.107-109.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ НА ПРОЦЕСС ГИДРОЛИЗА ТЕОС В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Норова Анна Андреевна¹, Жикина Людмила Алексеевна^{2,36}

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия;

²Пермская научно-производственная приборостроительная компания, Пермь, Россия

В последние годы наблюдается повышение интереса к жидкостным методам синтеза наноматериалов, наиболее распространенным является золь-гель технология. Разработано множество методов получения кварцевого стекла, основанных на гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана (ТЕОС). Синтез осуществляется при низких температурах, не требует дорогостоящего оборудования и позволяет получать сверхчистые и тонкие пленки для применения в оптических волноводах, в полупроводниковых материалах, масках при проведении локальной диффузии [1].

Основным преимуществом золь-гель технологии является возможность регулирования процесса гидролиза путем изменения рН раствора, состава и соотношения компонентов реакционной смеси, температуры, типа катализатора [2]. Изучение кинетики гидролиза обусловлено сложностью химического процесса, связанного с многокомпонентностью состава.

Целью данной работы является определение влияния соотношения ТЕОС/Н₂O на характер гидролиза ТЕОС.

Авторы [3] и [4] сообщают о невозможности наблюдать за изменением концентрации продуктов реакции во времени вследствие быстрого гидролиза ТЕОС при рН < 2. В нашем исследовании был выбран диапазон рН от 1.43 до 1.89. Синтез проводили в течение 3 часов, при температуре ~80 °С и интенсивном перемешивании, соотношения исходных компонентов составляли ТЕОС : EtOH : Н₂O : НСl = 1 : 4 : k : 0.1, где k = 2, 4, 6, 12, 16.

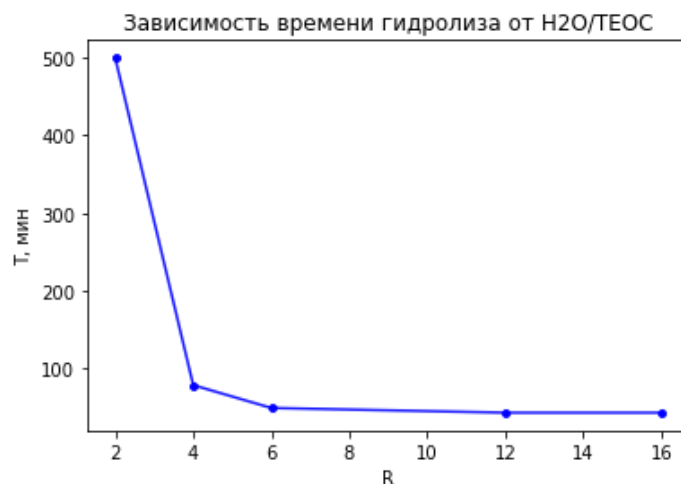
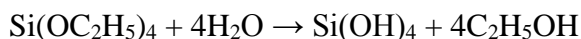


Рис. 1. Зависимость времени гидролиза от $R=H_2O/ТЕОС$

Зависимость времени гидролиза от соотношения Н₂O/ТЕОС на рис. 1 носит экспоненциальный характер. По полученной модели установлено, что для полного гидролиза ТЕОС при k=2 требуется намного больше времени, что может быть связано с нестехиометричностью соотношения Н₂O/ТЕОС. Для полноты протекания реакции требуется 4 и более моль воды:



При изменении k от 2 до 16 время гидролиза уменьшалось в 12 раз.

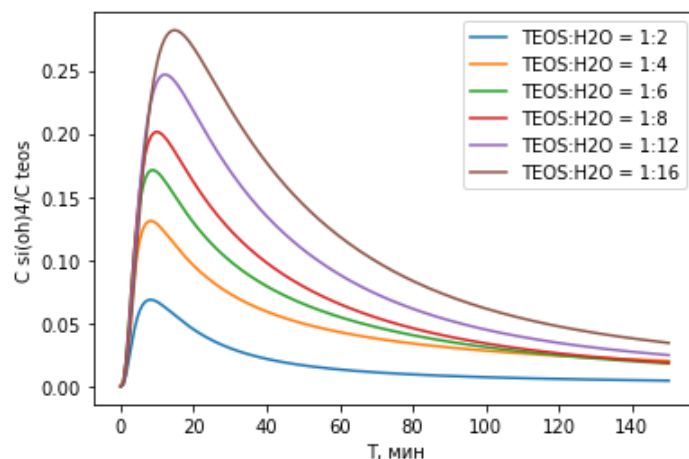


Рис.2. Зависимость относительной концентрации $\text{Si}(\text{OH})_4$ от времени гидролиза

Концентрация мономеров кремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$ при изменении k от 2 до 16 возрастает до достижения максимума на кривой, дальнейшая полимеризация способствует уменьшению концентрации мономеров. Установлено, что соотношение $\text{TEOS} : \text{H}_2\text{O}$ влияет на скорость полимеризации: сшивание групп $\text{Si}(\text{OH})_4$ проходит быстрее при меньшем содержании воды.

Для определения полноты гидролиза были сняты ИК-спектры пропускания. Кривые пропускания для всех соотношений получены на алмазной приставке НПВО, приведены на Рис.3. Пики TEOS 966 см^{-1} и 1167 см^{-1} выбранные из работы [5], соответствуют колебаниям C-H в CH_3 группе TEOS и не перекрываются с пиками этанола, что позволяет судить об изменении концентрации только TEOS . При детальном рассмотрении заметно уменьшение интенсивности пика 966 см^{-1} при увеличении k , явные пики 1167 см^{-1} отсутствуют, что позволяет судить о полноте гидролиза TEOS .

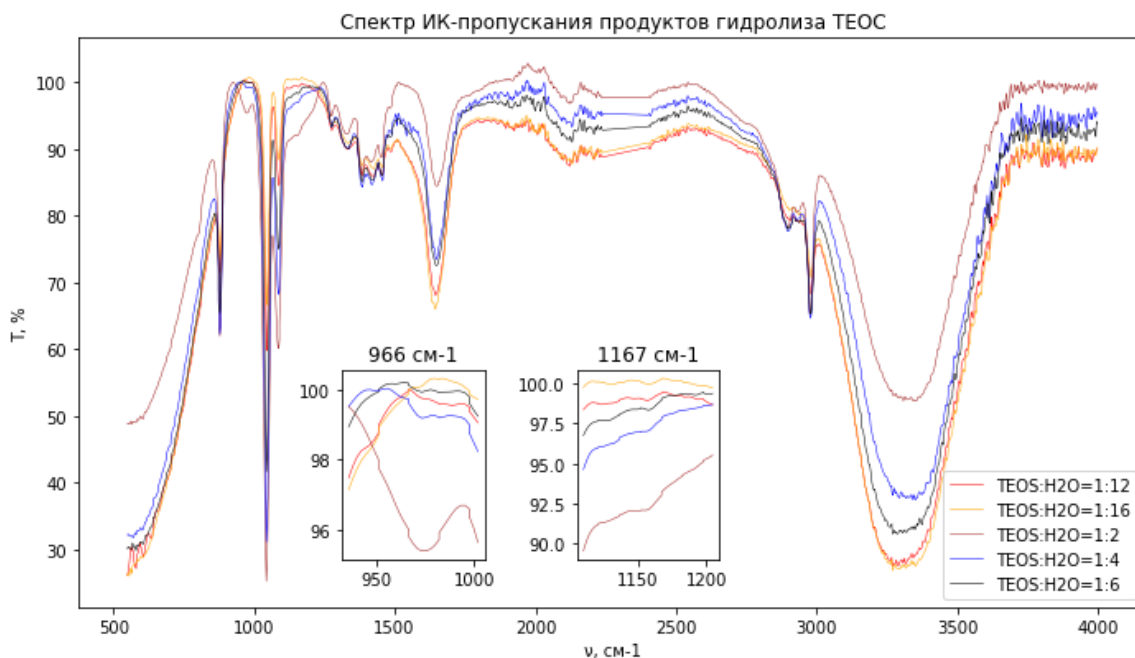


Рис.3. Спектр ИК-пропускания продуктов гидролиза TEOS

Таким образом полученная модель подтверждает, что процесс полного гидролиза TEOS проходит значительно быстрее при увеличении содержания воды в смеси.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Библиографический список

1. Губанова Н. Н. Золь-гель синтез и физико-химическое исследование пористых объемных и тонкопленочных материалов на основе диоксида циркония и диоксида кремния, легированного платиной и палладием.
2. Milea C. A., Bogatu C., Duta A. The influence of parameters in silica sol-gel process //Bulletin of the Transilvania University of Brasov. Engineering Sciences. Series I. – 2011. – Т. 4. – №. 1. – С. 59.
3. Fyfe, Colin A. and Patricia P. Aroca. “Quantitative kinetic analysis by high-resolution ^{29}Si NMR spectroscopy of the initial stages in the sol-gel formation of silica gel from tetraethoxysilane.” Chemistry of Materials 7 (1995): 1800-1806
4. Moriones, P., G. Arzamendi, Alfonso Cornejo, Julián J Garrido and J. C. Echeverría. “Comprehensive Kinetics of Hydrolysis of Organotriethoxysilanes by ^{29}Si NMR.” J Phys Chem A. 2019 Dec 5;123(48):10364-10371. doi: 10.1021/acs.jpca.9b08910.
5. Rubio F., Rubio J., Oteo J. L. A FT-IR study of the hydrolysis of tetraethylorthosilicate (TEOS) //Spectroscopy Letters. – 1998. – Т. 31. – №. 1. – С. 199-219.

СИНТЕЗ ФТОРОСФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ I ГРУППЫ

*Пинегина Ольга Александровна¹, Пермяков Павел Александрович¹,
Козен Аркадий Леонидович², Маркин Игорь Владимирович²*

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия,
²АО «РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)», Пермь, Россия,

В последние годы интенсивно изучается три(перфторэтил)трифторфосфат анион (FAP анион), особое внимание он привлекает из-за его интересных свойств, таких как низкая нуклеофильность, высокая гидрофобность, относительная устойчивость по отношению к гидролизу и термическая стабильность, эти свойства обусловлены его большими неполярными перфторэтильными группами [1]. Синтез комплексов с этим анионом является актуальной задачей, так как FAP анион будет способствовать стабильности реакционноспособных катионных комплексов, что приведёт к улучшению свойств этих соединений. Также при подходящем сочетании лиганда с анионом можно значительно снизить температуру плавления высокоплавких соединений [2]. В литературе описано несколько катионных комплексов переходных металлов с FAP анионом, синтезированных реакциями анионного обмена, а также схожих с ними, но уступающим по свойствам PF_6 анионом. Данные комплексы могут применяться в процессах абсорбции, десорбции и в качестве катализаторов [1-3].

В работе изучаются способы синтеза и каталитическая активность комплексных соединений с FAP анионом и ацетонитрилом. Тетракис(ацетонитрил)серебро(I) трифтортрис(перфторэтил)фосфат получали по *схеме 1* реакцией метатезиса анионов в среде ацетонитрила, взаимодействием три(перфторэтил)трифторфосфата калия (KFAP) с нитратом серебра. Продукт представляет собой прозрачные кристаллы.

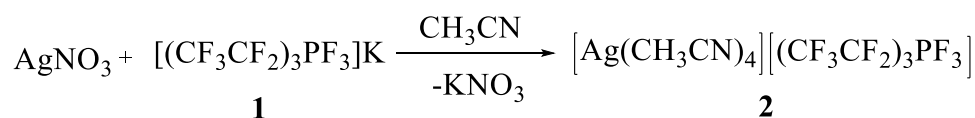


Схема 1. Синтез тетракис(ацетонитрил)серебро(I) трифтортрис(перфторэтил) фосфата

Тетраakis(ацетонитрил)медь(I) трифтортрис(перфторэтил)фосфат получали по *схеме 2*, реакцией взаимодействий три(перфторэтил)трифторфосфорной кислоты (HFAP) с оксидом меди(I) (предварительно прокаленным при 1100°C в муфельной печи) в ацетонитриле. Продукт представляет собой белый порошок с голубым оттенком, который указывает на присутствие примесей Cu²⁺.

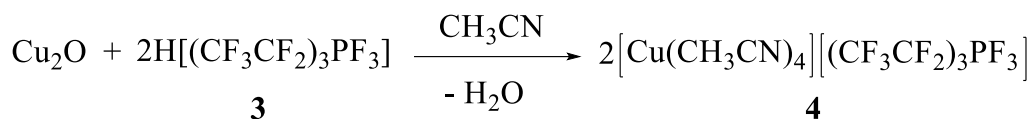
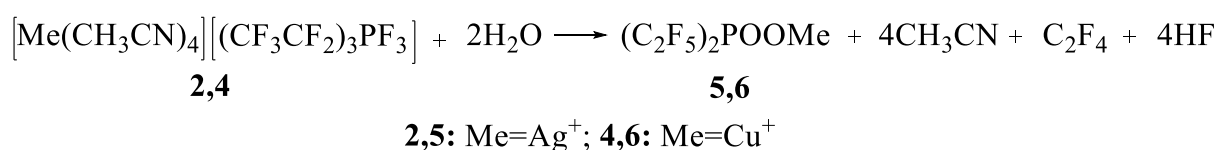


Схема 2. Синтез тетраakis(ацетонитрил)медь(I) трифтортрис(перфторэтил) фосфата

На ЯМР спектрах описываемых комплексов зарегистрированы химические сдвиги характерные для тетраakis(пентафторэтил)фосфинатов металлов, получаемых в результате гидролиза при повышенных температурах, протекающего по схеме.



Строение продуктов подтверждено спектроскопией ЯМР ¹H, ¹⁹F, ³¹P. Содержание ацетонитрила – термическим анализом.

Тетраakis(ацетонитрил)серебро(I) трифтортрис(перфторэтил)фосфат **2**: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 2.06 (s, 3H). ¹⁹F NMR (377 MHz, DMSO-*d*₆) δ -44.11 (dm, *J* = 891.3 Hz), -79.49 (dtm, *J* = 15.7, 7.5 Hz), -81.06 (dtm, *J* = 12.8, 6.1 Hz), -115.36 (dm, *J* = 87.8 Hz). ³¹P NMR (162 MHz, DMSO-*d*₆) δ -148.00 (dd, *J* = 991.8, 91.9 Hz).

Тетраakis(ацетонитрил)медь(I) трифтортрис(перфторэтил)фосфат **4**: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 2.03 (s, 3H). ¹⁹F NMR (377 MHz, DMSO-*d*₆) δ -44.09 (d, *J* = 890.8 Hz), -79.52 (s), -81.08 (s), -87.27 (d, *J* = 903.5 Hz), -115.36 (dm, *J* = 83.5 Hz), -115.96 (dm, *J* = 98.8 Hz). ³¹P NMR (162 MHz, DMSO-*d*₆) δ -138.19 – -157.80 (m).

Тетраakis(пентафторэтил)фосфинат серебра(I) **5**: ¹⁹F NMR (377 MHz, DMSO-*d*₆) δ -80.00(s), -124.97 (d, *J* = 64.9 Hz). ³¹P NMR (162 MHz, DMSO-*d*₆) δ -2.42 (p, *J* = 64.8 Hz).

Тетраakis(пентафторэтил)фосфинат меди(I) **6**: ¹⁹F NMR (377 MHz, DMSO-*d*₆) δ -79.99(s), -124.96 (d, *J* = 64.7 Hz). ³¹P NMR (162 MHz, DMSO-*d*₆) δ -2.10 (p, *J* = 64.6 Hz).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. S. A. Föhrenbacher, M. J. Krahfuss, L. Zapf, A. Friedrich, N. V. Ignat'ev, M. Finze, U. Radius. Tris(pentafluoroethyl)difluorophosphorane: A Versatile Fluoride Acceptor for Transition Metal Chemistry // Chemistry A European Journal. 26.11.2020. <https://doi.org/10.1002/chem.202004885>.
2. Daniel Pliquet, Peter S. Schulz, Frank W. Heinemann, Angela Bausec and Peter Wasserscheid. Liquid silver tris(perfluoroethyl)trifluorophosphate salts as new media for propene/propane separation (2016) Physical Chemistry Chemical Physics, 18 (40), стр. 28242-28253. doi:10.1039/c6cp05653a
3. Kubas, G.J., Monzyk, B. and Crumblis, A.L. (1990). Tetrakis(Acetonitrile)Copper(1+) Hexafluorophosphate(1-). In Inorganic Syntheses, R.J. Angelici (Ed.). <https://doi.org/10.1002/9780470132593.ch15>

ОЦЕНКА ЗАЩИТНОГО ЭФФЕКТА ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ НА ОСНОВЕ ТРИАДИАЗОЛА МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

Поздеева Анастасия Владимировна, Шавкунов Сергей Павлович, Чернов Дмитрий Викторович

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Предотвращение коррозионного износа оборудования, связанного с функционированием систем «металл – коррозионная среда» относится к актуальным научно-техническим и экономическим проблемам. Одним из распространенных методов защиты является применение ингибиторов, которые позволяют снизить скорость коррозии металлов и сплавов в агрессивных средах [1-4].

Цель работы: определить защитное действие ингибиторов коррозии для стали в 0,1N водном растворе H_2SO_4 методом поляризационного сопротивления. В качестве исследуемых образцов выступали вещества с шифрами: СР-4, СР-6, СР-16, СР-20, СР-38, СР-41, СР-44.

Защитное действие Z ингибитора определяется по формуле:

$$Z = \frac{V_0 - V}{V_0} * 100\% \quad (1)$$

где V_0 , мм/год – скорость коррозии металла в среде без ингибитора. V , мм/год – скорость коррозии металла в среде с ингибитором.

В качестве рабочих электродов использовались образцы стали 20 цилиндрической формы с площадью поверхности 5 см². Для определения скорости коррозии применялся портативный коррозиметр AquaMate II. Измерения в исходном растворе проводились с интервалом в 5 мин. Ввод ингибитора осуществлялся при достижении постоянного значения скорости коррозии. Далее измерения повторялись, пока не будет достигнута новое стационарное состояние в ингибированной среде. На рис.1 представлена зависимость скорости коррозии стальных образцов в ходе получения экспериментальных данных для определения защитного действия на примере ингибитора СР-38.

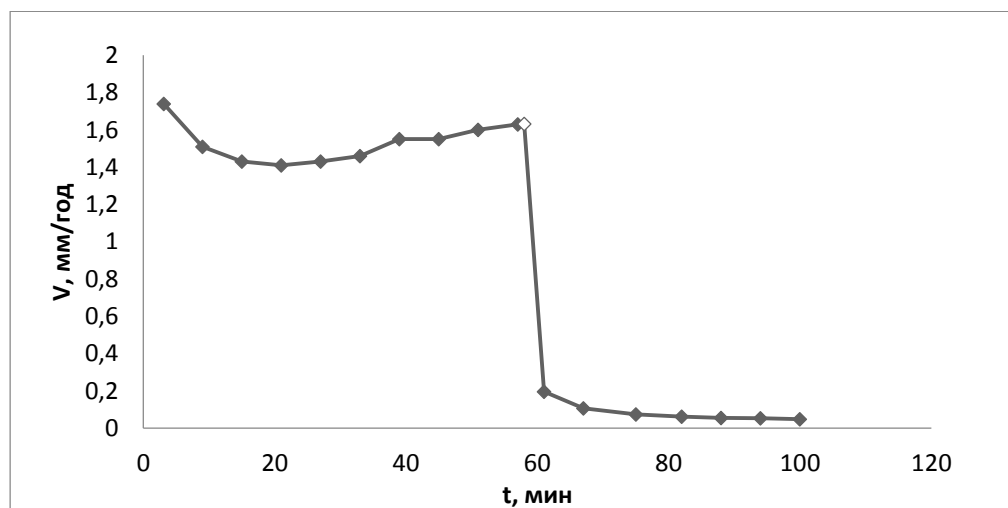


Рис 1. Зависимости скорости коррозии стали 20 в 0,1N H_2SO_4 от времени опыта. Выделенная точка на графике – момент введения ингибитора СР-38.

Данные представленные на рис.1 демонстрируют значительное снижение скорости коррозии стальных образцов в 0,1N водном растворе H_2SO_4 после введения ингибитора. Защитное действие, рассчитанное по формуле (1), имеет значение 96,72%, что говорит о высокой защитной эффективности данного соединения в изучаемом растворе.

Защитные эффекты для остальных ингибирующих веществ представлены в таблице 1

Таблица 1.

Защитное действие исследуемых ингибиторов в 0,1N H₂SO₄ для стали 20

Ингибитор	CP-4	CP-6	CP-16	CP-20	CP-38	CP-41	CP-44
Защитное действие	22,03%	57,13%	83,78%	65,58%	96,72%	97,03%	54,18%

В ходе работы были проведены электрохимические исследования эффективности действия семи образцов ингибирующих веществ в 0,1N серной кислоты на поведение стали 20. Наиболее эффективные ингибиторы: CP-16, CP-38 и CP-41

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. El-Sayed M.Sherif. Corrosion inhibition in 2.0 M sulfuric acid solutions of high strength maraging steel by aminophenyl tetrazole as a corrosion inhibitor // Applied Surface Science. – 2014. – Vol. 292. – P. 190-196. [doi: 10.1016/j.apsusc.2013.11.110]
2. I.V.Obot, Moses M.Solomon, Saviour A.Umoren, RamiSuleiman, MohamedElanany, Nayef M.Alanazi, Ahmad A.Sorour. Progress in the development of sour corrosion inhibitors: Past, present, and future perspectives // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2019. – Vol. 79. – P. 1-18. [doi: 10.1016/j.jiec.2019.06.046]
3. Ингибиторы коррозии (обзор) / Л. С. Козлова, С. В. Сибилева, Д. В. Чсноков, А. Е. Кутырев. – DOI 10.18577/2071-9140-2015-0-2-67-75. – Текст научной статьи по специальности «Технологии материалов» //Авиационные материалы и технологии. – 2015. – № 2 – С. 67-75.
4. Aisha H.Al-Moubaraki, Ime BasseyObot. Corrosion challenges in petroleum refinery operations: Sources, mechanisms, mitigation, and future outlook // Journal of Saudi Chemical Society. – 2021. – Vol. 25. – iss. 12. – P. 1-28. [doi: 10.1016/j.jscs.2021.101370]

ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ КАРБОСИЛИЦИДА ТИТАНА

*Пономарева Анна Евгеньевна, Фирсова Ольга Александровна,
Пантелеева Виктория Вячеславовна, Шеин Анатолий Борисович*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Исследование новых электродных материалов в качестве электрокатализаторов реакции выделения водорода (р.в.в.) в кислых и щелочных средах, научно обоснованный поиск путей повышения активности этих материалов для снижения перенапряжения выделения водорода и, следовательно, снижения энергозатрат при электролитическом получении водорода является актуальной научно-технической задачей.

Материалы, использующиеся при электролитическом получении водорода, должны удовлетворять ряду требований; они должны обладать не только высокими электрокаталитическими свойствами, но и быть при этом механически- и коррозионно-стабильными как в условиях протекания процесса, так и во время перерывов электролиза для исключения изменения состояния электродной поверхности и кинетических закономерностей

катодного процесса. Перспективными в этом отношении материалами являются материалы на основе МАХ-фаз.

МАХ-фазы – это новый искусственный класс тугоплавких материалов на основе тернарных слоистых соединений с формальной стехиометрией $M_{n+1}AX_n$, ($n = 1, 2, 3, \dots$), где M – переходный d -металл, A – p -элемент, X – углерод или азот. Материалы на основе МАХ-фаз представляют большой интерес в связи с сочетанием наиболее востребованных свойств как металлов, так и керамики. Это высокая электро- и теплопроводность, низкий коэффициент теплового линейного расширения, механическая обрабатываемость, низкая плотность, стойкость к высокотемпературному окислению и термическим ударам, высокий модуль упругости, коррозионная стойкость и стойкость к повреждениям. Наиболее изученным и перспективным среди соединений данного класса является карбосилицид титана Ti_3SiC_2 .

В настоящей работе исследованы микроструктура и фазовый состав композиционных материалов на основе карбосилицида титана (Ti_3SiC_2/TiC), полученных при различных режимах искрового плазменного спекания (ИПС), и их электрохимическая активность в реакции выделения водорода в серноокислом электролите.

Композиционные материалы Ti_3SiC_2/TiC были получены методом искрового плазменного спекания механоактивированной порошковой смеси $Ti/SiC/C$ в мольном соотношении 3/1,25/0,75, соответственно. Температура спекания составляла $1300^\circ C$, изотермическая выдержка – 1, 5 и 30 мин, давление – 30 МПа.

Микроструктура и состав композиционных материалов Ti_3SiC_2/TiC исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализов. Показано, что изученные материалы характеризуются неоднородной микроструктурой; отмечается наличие пор в объеме материалов. Образцы представляют собой двухфазную систему, состоящую из Ti_3SiC_2 и TiC . Матрицей композиционных материалов служит карбосилицид титана, наполнителем – зерна карбида титана, имеющие различную форму – от тонких пластин до больших равноосных конгломератов. В объеме материалов встречаются области с равномерным распределением карбосилицида и карбида титана, а также с преимущественным содержанием одной из фаз. Увеличение времени изотермической выдержки ($1300^\circ C$) с 1 до 30 мин при искровом плазменном спекании вызывает повышение содержания фазы Ti_3SiC_2 с 78,2 до 86,3 %.

Катодные кривые композиционных материалов Ti_3SiC_2/TiC , полученных при различных режимах искрового плазменного спекания, в растворе 0,5 М H_2SO_4 имеют однотипный вид, характеризуются наличием тафельского участка с наклоном $b \approx 0,060 \dots 0,075 V$ и константой a , равной $\sim 0,44 \dots 0,62 V$. Из анализа $E, \lg i$ -кривых следует, что повышение содержания фазы Ti_3SiC_2 в составе композиционного материала приводит к увеличению скорости реакции выделения водорода; отношение скорости р.в.в. на Ti_3SiC_2/TiC (ИПС, 5 мин) и Ti_3SiC_2/TiC (ИПС, 30 мин) к скорости на Ti_3SiC_2/TiC (ИПС, 1 мин) составляет $\sim 7,1$ и $\sim 82,5$ (при $E = const$), соответственно. На основе значений тафельских констант a и b сделан вывод, что исследованные Ti_3SiC_2/TiC -электроды в серноокислом электролите относятся к материалам с невысоким перенапряжением выделения водорода и, таким образом, являются перспективными электродными материалами для электролитического получения водорода.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АТМОСФЕРЫ НА ПРОЦЕССЫ ИОННОЙ ДИФФУЗИИ ТИТАНА В КРИСТАЛЛ НИОБАТА ЛИТИЯ

Семенихина Ирина Сергеевна^{1,2}, Минкин Александр Михайлович^{1,2}

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия;

²Пермская научно-производственная приборостроительная компания, Пермь, Россия

Ниобат лития (НЛ) LiNbO_3 представляет собой искусственный сегнетоэлектрический материал, который широко используется для создания волноводных структур. НЛ обладает упругооптическими, электрооптическими, пироэлектрическими, пьезоэлектрическими и нелинейно-оптическими свойствами. Его используют для создания датчиков, анализаторов спектра, фильтров, преобразователей поляризации, оптических переключателей, модуляторов и многих других устройств.^[1, 2]

Канальные волноводы на кристалле ниобата лития могут быть сформированы методом ионной диффузии атомов металла, таких как Mg, Ni, Zn, Fe, Co, Cr, V и Ti, что приводит к изменению показателя преломления [3,4]. Среди них выделяют Ti:LiNbO₃ волноводы, т.к. они сохраняют свои свойства в широком диапазоне температур и обладают низкими оптическими потерями. При этом титан-диффузные волноводы поддерживают распространение обеих ортогональных поляризационных ТЕ и ТМ мод [9].

Известно, что термическое окисление металлического титана в парах воды протекает быстрее, чем в кислороде, хотя основной образующийся продукт один и тот же – рутил TiO₂. Рост оксида титана происходит за счет быстрой диффузии замещающих гидроксид-ионов, образующихся на границе раздела газ–TiO₂ [6]. С повышением температуры происходит диффузия ионов Ti⁴⁺ в НЛ и замещение ионов Nb⁵⁺, которые, в свою очередь, диффундируют в оксид титана [5]. Ионы ниобия в атмосфере влажного кислорода гидролизуются с образованием ниобиевой кислоты Nb₂O₅·H₂O, которая препятствует диффузии Ti в кристалл НЛ.

Кроме того, в условиях ионной диффузии наблюдается изменение фазового состава приповерхностного слоя НЛ с образованием Li₂O в результате out-диффузии лития [7]. Для подавления данного нежелательного процесса во время термодиффузии Ti, в среду вводят воду, инертный газ или кислород [8].

Целью данной работы является оценка влияния различных компонентов газовой среды на процессы диффузии титана в ниобат лития.

Нами был выполнен анализ экспериментальных данных [10-15] и систематизация информации по воздействию состава атмосферы на коэффициенты диффузии для X-, Y- и Z-срезов кристалла НЛ. На основании литературных данных были построены температурные зависимости коэффициентов диффузии для процессов, проходящих в различных средах, представленные на рисунке 1.

Таким образом, было выявлено, что в окисляющей атмосфере процесс диффузии титана осуществляется быстрее и при более низкой температуре, чем в атмосфере инертного газа. Кроме того, во влажной инертной атмосфере процесс диффузии титана в кристалл ниобата лития происходит наиболее медленно, по сравнению с другими составами газовой среды.

Также стоит отметить, высокую скорость диффузии Ti для Y-среза НЛ, в отличие от X- и Z-срезов.

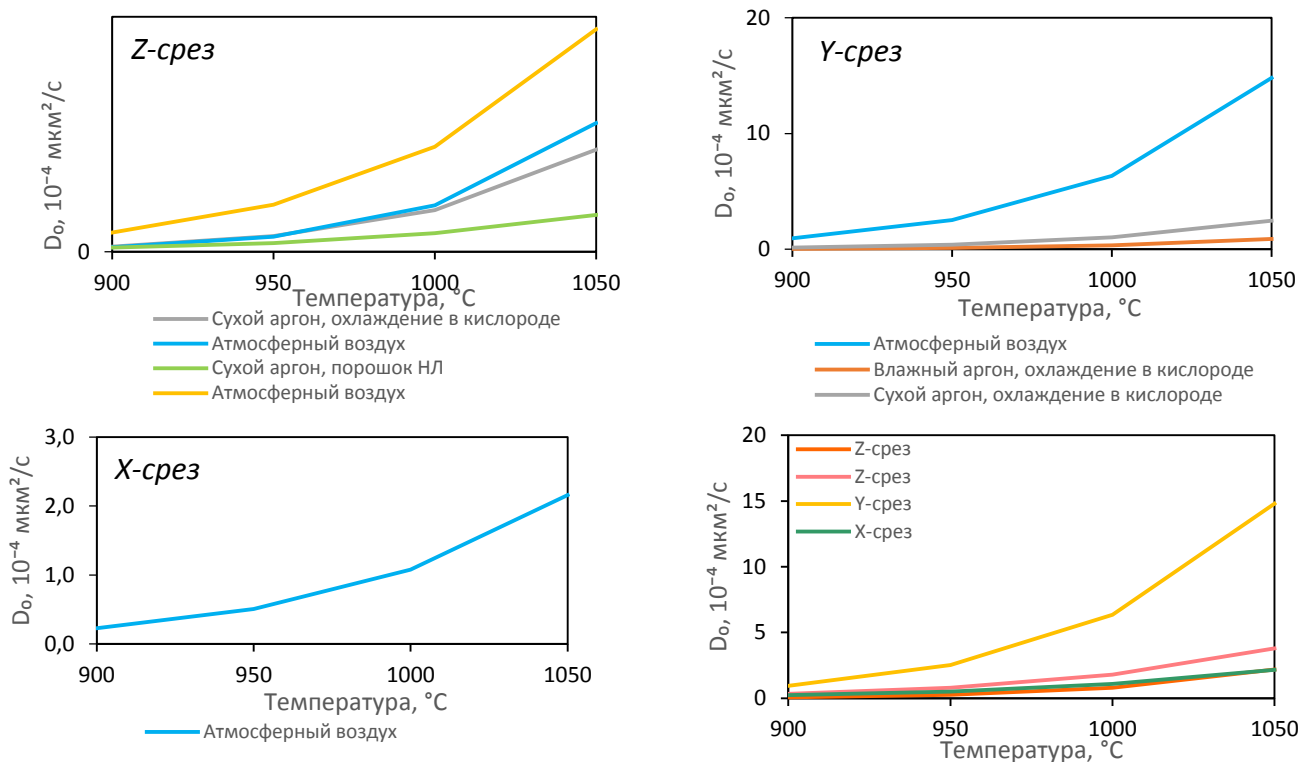


Рис. 1. Графики зависимости коэффициентов диффузии от температуры отжига для X-, Y- и Z-срезов кристалла НЛ; сравнение коэффициентов диффузии для различных срезов в среде атмосферного воздуха

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. V. Sivan, L. Bui, D. Venkatachalam, S. Bhargava, T. Priest, A. Holland, A. Mitchell, "Etching lithium niobate during Ti diffusion process", The International Society for Optical Engineering, p. 8, 2007.
2. F. Prudenzano, A. D. O. V. Petruzzelli, M. D. Sario, "Comparison between the performance of Ti:LiNbO₃ and H:LiNbO₃ rotated optical axis waveguides", Progress in Electromagnetics Research, vol. 16, p. 227, 1997.
3. R. V. Schmidt, I. P. Kaminow, "Metal-diffused optical waveguides in LiNbO₃", Applied Physics Letters, vol. 25, p. 458, 1974.
4. J. Noda, H. Iwasaki, "Impurity diffusion into LiNbO₃ and LiTaO₃", in Proc. 2nd Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications, p. 149, 1979.
5. П. М. Караваев, И. В. Ильичев, П. М. Агрузов, А. В. Тронеv, А. В. Шамрай, Выделение поляризации в титан-диффузных волноводах на подложках ниобата лития // Письма в ЖТФ. – 2016. – №10. Т. 42. – С. 7.
6. Y. Wouters, A. Galerie, J.-P. Petit, "Thermal oxidation of titanium by water vapour", Solid State Ionics, vol. 104, pp. 89-96, 1997.
7. E. Zolotoyabko, Y. Avrahami, W. Sauer, T. H. Metzger, J. Peisl, "High-temperature phase transformation in Ti-diffused waveguide layers of LiNbO₃", Applied Physics Letters, vol. 73, p. 1352, 1998.
8. К. С. Бурицкий, В. А. Черных, Свойства Ti:LiNbO₃-волноводов с подавленной обратной диффузией Li₂O // Квантовая электроника. – 1986. – №10. Т. 13. – С. 3.
9. J. L. Jackel, V. Ramaswamy, S. P. Lyman, "Elimination of out-diffused surface guiding in titanium-diffused LiNbO₃", Appl. Phys. Letts, vol. 38, pp. 509–511, 1981.
10. F. Caccavale, C. Sada, F. Segato, F. Cavuoti, "Secondaryionmass spectrometry and nearfield studies of Ti:LiNbO₃ optical waveguides", Applied Surface Science, vol. 150, pp. 195–201, 1999.

11. M. A. R. Franco, L. C. de Vasconcellos, J. M. Machado, "Coupling efficiency between optical fiber and Ti:LiNbO₃ channel waveguides", Telecommunications, vol. 7, No. 1, p. 6, 2004.
12. J. Noda, M. Fukuma, "Optical properties of titanium-diffused LiNbO₃ strip waveguides and their coupling-to-a-fiber characteristics", Applied Optics, vol. 19, No. 4, p. 7, 1980.
13. Г. А. Голубенко, Н. М. Лындин, В. А. Сычугов, Г. П. Шипуло, Исследование Ti-диффузных волноводов в кристаллах LiNbO₃ Z-среза // Квантовая электроника. – 1980. – №3. Т. 7. – С. 6.
14. R. Dahan, N. Croitoru, S. Ruschin, "Studies on the relation between the diffusion process and optical properties in Ti-diffused planar optical waveguides", Applied Optics, vol. 30, No. 30, p. 6, 1991.
15. W. K. Burns, P. H. Klein, E. J. West, L. E. Plew, "Ti diffusion in Ti:LiNbO₃ planar and channel optical waveguides", J. Appl. Phys, vol. 50, No. 10, p. 9, 1979.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНОДИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГИ В РАСТВОРАХ ЩАВЕЛЕВОЙ И ЛИМОННОЙ КИСЛОТ

Сидорова Ирина Петровна, Шавкунов Сергей Павлович

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Для производства алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторов (АОЭК) применяют алюминиевую фольгу с чистотой 99.9 % и толщиной 0.0045 – 0.150 мкм. Фольга подвергается процессу электрохимического анодирования, в результате чего на ее поверхности удается сформировать диэлектрический слой оксида алюминия. Анодированный оксид алюминия (АОА) должен обладать хорошими изоляционными и механическими свойствами, быть равномерно распределён на поверхности фольги.

Для исследований были взяты образцы промышленно выпускаемой исходной алюминиевой фольги чистотой (99.99 % Al), предназначенной для изготовления анодов АОЭК: фольга HG-1, производство Франция, толщина фольги 115 мкм. В ходе проведения работы были опробованы три методики подготовки поверхности образцов фольги, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1

Методики подготовки поверхности алюминиевого электрода

Обозначение методики	Описание методики
M1	Механическая обработка электрода с помощью абразивной водостойкой бумаги (марки «Mirka Finland», P1200), обработку проводили на ровной поверхности предметного стекла, чтобы минимизировать получение дефектов на электроде, выровнять ее, затем промывали водой, излишки воды убирали с помощью фильтровальной бумаги
M2	Включала M1 и последующее травление Al-электрода в течение 60 с в растворе KOH (C = 0,02 M)
M3	Повторяла M2 и включала последующее кипячение электрода в течение 10 минут в дистиллированной воде

В результате проведенных исследований выбор остановили на подготовке поверхности с помощью методики M3.

Электрохимические исследования проводились по комплексной программе, которая включала серию поляризационных и импедансных измерений с использованием универсального автоматизированного прибора «Solartron-1280С». Исследуемыми электролитами являлись растворы щавелевой [1] и лимонной [2] кислот, физико-химические характеристики которых представлены в таблице 2.

Таблица 2

Значения показателей растворов анодирования

	Щавелевая кислота	Лимонная кислота
рН	2.11	2.45
C, моль/л	0.01	0.01
$\square \cdot 10^3, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	2.40	0.71

В ходе исследований использовалась трехэлектродная электрохимическая ячейка, где рабочим электродом был образец алюминиевой фольги размерами 10x15 мм, электродом сравнения служил хлорид-серебряный и в качестве вспомогательного электрода использовали платиновый сетчатый цилиндр, площадь которого оценивается в 100 см². Основные данные по кинетике электрохимического поведения алюминиевой фольги в растворах анодирования получали за счет измерений циклических вольтамперных кривых (ЦВА), которые были получены со скоростью 5 мВ/с. В качестве примера на рисунке 1 представлены ЦВА кривые для исследуемых кислот.

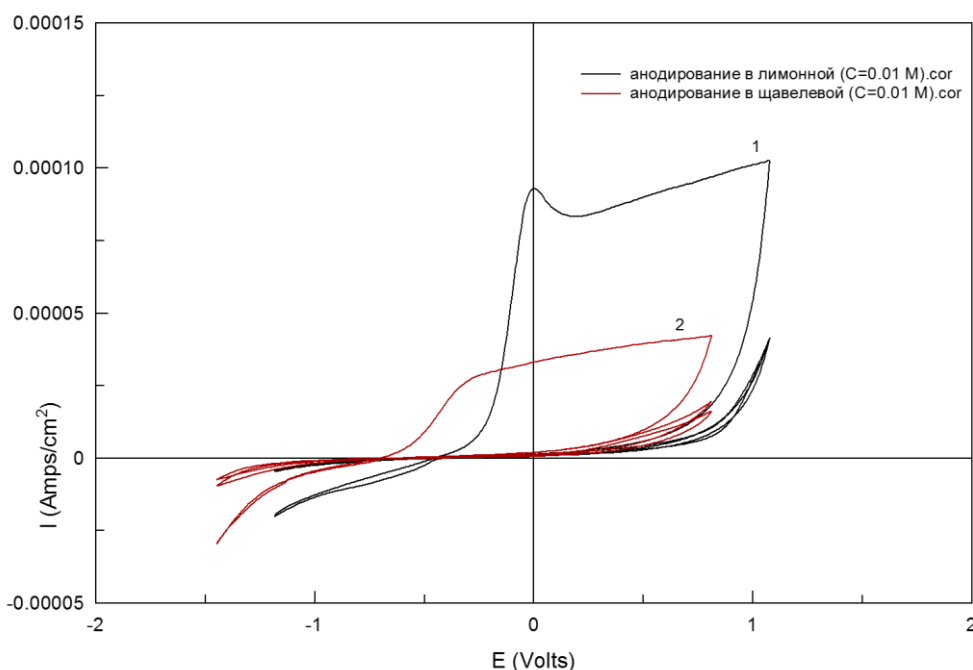


Рис. 1. ЦВА кривые анодирования Al-электрода в лимонной (1) и щавелевой (2) кислотах

Основные изменения токов анодирования при изменении значения потенциала происходят в период снятия первого цикла, который заканчивается образованием основной по толщине оксидной пленки. В дальнейшем ход кривых имеет тенденцию к снижению количества электричества, которое идет на формирование оксидного слоя, что указывает на определенное утолщение барьерной пленки в зависимости от номера цикла.

Также проводили измерения частотной зависимости составляющих импеданса методом электрохимической импедансной спектроскопией (ЭИС) для исходной поверхности Al-электрода и после процесса анодирования. Область исследуемых частот составляла от 0,1 Гц до 15000 Гц, при амплитуде переменного сигнала – 20 мВ.

Полученную частотную зависимость составляющих импеданса системы моделировали при помощи эквивалентной электрической схемы (ЭЭС), представленной на рисунке 2.

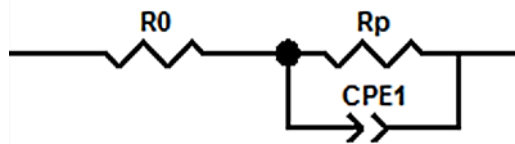


Рис.2. ЭЭС для Al-электрода, где R_0 – сопротивление раствора ($\text{Ом}\cdot\text{см}^2$); R_p – сопротивление переноса заряда через оксидированный слой (для алюминиевого электрода) ($\text{Ом}\cdot\text{см}^2$); CPE1 – элемент постоянной фазы. Этот элемент используют при анализе импедансных данных твердых электродов, свойства которых отличаются от свойств идеальных электродов.

Импеданс представленной схемы (Z) записывается в виде уравнения:

$$Z = R_0 + \left(\frac{1}{R_p} + \frac{1}{Z_{\text{CPE}}} \right)^{-1} \quad (1)$$

Импеданс CPE равен:

$$Z_{\text{CPE}} = A(j\omega)^{-p} \quad (2)$$

где j – мнимая единица, равная $\sqrt{-1}$;

$A=Q^{-1}$ – обратная величина численного значения w ;

$w, \text{рад}/\text{с}$ – круговая частота, равная $2\pi f$.

Здесь $0 < p < 1$ – параметр, характеризующий фазовый угол CPE. Элемент постоянной фазы формально можно рассматривать как универсальный элемент ЭЭС. При $p=1$ он представляет собой идеальную емкость; при $p=0,5$ – импеданс Варбурга; при $p=0$ – сопротивление R , при $p=-1$ – индуктивность L .

Значения параметров ЭЭС представлены в таблице 3, в которой указаны только параметры для элемента постоянной фазы; значение сопротивления раствора для исследуемых кислот не изменялось, сопротивление переноса заряда имеет высокое значение и высокую погрешность определения при данном частотном диапазоне.

Таблица 3

Значения параметров для элемента постоянной фазы

Кислота	До анодирования		После анодирования	
	C ($\text{мкФ}/\text{см}^2$)	CPE-1	C ($\text{мкФ}/\text{см}^2$)	CPE-1
Щавелевая	50.8	0.476	18.5	0.719
Лимонная	41.6	0.808	18.2	0.873

$C, \text{мкФ}/\text{см}^2$ – емкость барьерной пленки

Исходя из полученных данных, мы видим, что в результате анодирования происходит изменение величины емкости двойного электрического слоя, что указывает на рост толщины барьерного слоя оксида, т.к. емкость обратно пропорциональна толщине оксидированного слоя, что характеризует классическая формула.

Для изучения морфологии поверхности Al-электрода после процесса анодирования, были получены изображения с помощью сканирующего электронного микроскопа HITACHI S 3400N. Также были получены данные об элементном составе поверхности с помощью приставки для рентгеноспектрального микроанализа.

Если природа оксида алюминия имеет естественный характер, то отношение содержания алюминия к кислороду больше 5, по мере роста оксидной пленки — это отношение меняется в сторону большего содержания кислорода: для образца, анодированного в щавелевой кислоте – 1.001, в лимонной кислоте – 0.352. Эти соотношения показывают, что в лимонной кислоте формируется оксид достаточно плотный по своей структуре и содержание кислорода превышает стехиометрическое соотношение, то есть образуется более качественная оксидная пленка.

На основе полученных результатов можно сделать выводы, что добавление такой стадии как кипячение в методику подготовки образца позволяет получать хорошо воспроизводимые параметры поверхности Al-электрода, в результате процесса электрохимического анодирования получается сформировать хорошие оксидные пленки. Для АОА, полученного в лимонной кислоте характерна более плотная структура, чем структура пористого оксида для щавелевой кислоты.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Рыбин, С. В. Особенности потенциостатического солянокислого травления алюминиевой фольги для анодов высоковольтных алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторов / С. В. Рыбин, Е. Л. Крысова, Е. П. Гришина // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56. – № 8. – С. 63-67;
2. И. А. Врублевский, С. К. Дик, А. С. Терех, А. В. Смирнов, К. В. Чернякова, Структура пленок пористого оксида алюминия, формируемых в электролитах на основе органических кислот, ПФМТ, 2012, выпуск 3(12), 101–105

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ ТЕТРАФТОРБОРАТОВ 1,1-ДИМЕТИЛПИРРОЛИДИНИЯ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Трухина Ольга Дмитриевна, Стаханова Светлана Владленовна

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

Суперконденсаторы (СК) уже применяются в ряде отраслей, а также считаются наиболее перспективными устройствами для накопления, хранения и импульсной отдачи энергии. По сравнению с литий-ионными аккумуляторами они обладают в десятки раз более высокой мощностью, однако несколько сниженной энергоемкостью. СК используются и имеют огромные перспективы применения на гибридном транспорте и электротранспорте для рекуперации энергии торможения, а также в качестве источников питания при запуске двигателей, турбин, в том числе в особых климатических условиях, а также в гибридных системах резервного хранения энергии в паре с аккумуляторами [1]. Кроме высокой мощности, важнейшими преимуществами СК являются длительный срок службы (их называют «квазивечными» устройствами), а также принципиальная возможность эффективной работы в широком интервале температур – от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Никакие другие устройства накопления энергии не могут эксплуатироваться в столь широком температурном интервале. Хотя СК известны с середины прошлого века, настоящий прогресс в их конструировании и применении достигнут благодаря применению органических электролитов [2,3]. Как правило, электролит представляет собой раствор соли четвертичного аммониевого основания в апротонном полярном растворителе, чаще всего, в ацетонитриле (АН). Для дальнейшей оптимизации свойств таких электролитов необходимо исследование их фундаментальных электрохимических характеристик.

В данной работе были исследована удельная электропроводность растворов тетрафторбората 1,1-диметилпирролидиния в АН в широком диапазоне концентраций – от 0,005 М до 2,5 М при температурах от $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Показано, что максимум электропроводности – 62 мСм/см – достигается при концентрации ионогена 2 М, при дальнейшем повышении концентрации удельная электропроводность растворов снижается. Этот факт можно объяснить усилением взаимодействия ионов противоположного заряда при увеличении их концентрации в растворе и образованием ионных пар различного типа. Этот

вывод подтверждается также анализом зависимости энергии активации электропроводности от концентрации электролита. Если в области низких концентраций (0,005 – 0,1 М) $E_{\text{акт}}$ не зависит от концентрации электролита и составляет 5,5 кДж/моль, то при повышении концентрации до 2-2,5 М энергия активации возрастает до 8 кДж/моль.

Полученные данные позволяют теоретически обосновать оптимальную концентрацию ионогена в составе электролита, а также могут служить отправной точкой для разработки электролитов с заданными характеристиками на основе многокомпонентных смесей соразтворителей.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Lu M., Beguin F., Frackowiak E. Supercapacitors: materials, systems, and applications. – John Wiley & Sons, 2013.
2. Zhong C., Hu W. Electrolytes for Electrochemical Supercapacitors. – CRC press, 2016.
3. Ue M. Chemical capacitors and quaternary ammonium salts // Electrochemistry. 2007. V.75. №.8. P.565-572.
- 4.

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА КАК РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ

*Устинов Андрей Юрьевич¹, Горбунова Марина Николаевна¹,
Кондрашова Наталья Борисовна²*

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия
² «ИТХ УрО РАН», Пермь, Россия

Наноструктурированные композиционные материалы, содержащие наночастицы серебра, характеризуются уникальными свойствами и являются перспективными для оптоэлектроники, нанофотоники, медицины и др [1-3]. В качестве матриц для синтеза наносистем широкое применение получили мезопористые оксиды металлов.

Обеззараживание воды является одной из важных процедур в водоподготовке, позволяющей обезвредить содержащиеся в воде штаммы различных бактерий. Поэтому исследования, направленные на совершенствование методов очистки воды и ее обеззараживания, являются актуальными. В этом плане перспективными являются композиты, содержащие наночастицы серебра в матрице оксида металла, в частности, оксида цинка, который находит широкое применение в медицине.

В результате исследования были разработаны оптимальные методы синтеза мезопористого оксида цинка. Высокодисперсный оксид цинка был получен путем термического разложения продуктов взаимодействия хлорида цинка с карбонатом аммония. Наноконпозиционные материалы на основе оксида цинка, модифицированные серебром, были синтезированы путем химического и фотохимического восстановления соли серебра в матрице оксида цинка. Установлено, что для получения наноконпозитов оксида цинка, содержащих наночастицы серебра, наиболее применим метод химического восстановления нитрата серебра боргидридом натрия. Показано, что в случае химического восстановления получены наноконпозиты Ag/ZnO со средним размером частиц серебра 22 нм. При использовании фотохимического метода восстановления ионов серебра отмечено влияние соотношения компонентов на морфологию образцов: при увеличении содержания соли

серебра образования наночастиц серебра не наблюдается, и образуются нанокompозиты AgCl/ZnO.

Исследование бактерицидного действия материалов в отношении бактерий в питьевой воде показало, что при применении Ag/ZnO рост бактерий через 1 сут полностью прекращается. Высокая бактерицидная активность нанокompозитов позволяет использовать их в качестве реагентов для очистки воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Пермского НОЦ «Рациональное недропользование». Авторы благодарят Центр коллективного пользования ПФИЦ УрО РАН «Исследование материалов и вещества» за спектральные и аналитические исследования.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Morones J.R., Elechiguerra J.L., Camacho A., Holt K., Kouri J.B., Ramírez J.T., Yacaman M.J. The bactericidal effect of silver nanoparticles // *Nanotechnology*. – 2005. – V.16. – P. 2346–2353. [doi:10.1088/0957-4484/16/10/059]
2. Panáček A., Kvítek L., Pucek R., Kolář M., Večeřová R., Pizúrová N., Sharma V.K., Nevěčná T., Zbořil R. Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – V. 110. – P. 16248–16253. [doi:10.1021/jp063826h]
3. Marambio-Jones C., Hoek E.M.V. A Review of the Antibacterial Effects of Silver Nanomaterials and Potential Implications for Human Health and the Environment // *J. Nanopart. Res.* – 2010. – V. 12. – P. 1531–1551. [doi:10.1007/s11051-010-9900-y]

ВЛИЯНИЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА И ХЛОРИДА НАТРИЯ НА ОСАЖДЕНИЕ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

Чашухина Анна Дмитриевна, Кистанова Наталья Сергеевна

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Известно, что создание искусственных геохимических барьеров позволяет снизить водопроницаемость горных пород, почв в солевых, угольных, алмазных шахтах, карьерах, нефтяных скважинах, при строительстве фундаментов, туннелей, резервуаров подземных вод. Перспективным является использование в качестве тампонажных составов пересыщенных растворов сульфата кальция с добавлением ингибитора кристаллизации соли. Дезактивация ингибитора, возникающая в результате его гидролиза или адсорбции на материале породы, вызывает спонтанную кристаллизацию гипса в трещинах соляного массива и их цементацию [1, 2].

Нами изучено влияние полиакриламида с молекулярной массой 14 млн. (0.1, 0.2, 0.3, 0.4 и 0.5 г/л) и хлорида натрия (0.7 моль/л) на ингибирование процесса кристаллизации гипса из 0.15М растворов сульфата кальция. Пересыщенные растворы сульфата кальция готовили смешиванием равных объемов (50 мл), с концентрациями 0,3 моль/л растворов хлорида кальция и сульфата натрия. Полиакриламид и хлорид натрия добавляли к раствору сульфата натрия. Эксперимент проводили при 25°C, температуру поддерживали с точностью ($\pm 0.1^\circ\text{C}$). Содержание ионов кальция в растворе определяли титриметрическим методом с ЭДТА в присутствии индикатора эриохрома черного Т в хлоридно-аммиачном буферном растворе с рН= 10. Момент начала кристаллизации устанавливали по снижению концентрации ионов

кальция в растворе. Индукционный период кристаллизации определяли по наклону линейного участка кривой роста кристаллов.

В докладе представлены результаты определения индукционного периода кристаллизации гипса. Показано, что с увеличением концентрации ингибитора с 0.1 до 0.5 г/л время удерживания сульфата кальция в растворе увеличивается от несколько десятков минут до 17.5 часов. Методом рентгенофазового анализа установлено, что сульфат кальция кристаллизуется в виде дигидрата сульфата кальция.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А20-120081990070-9).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Powe H., La Rocca A., Rosales A.H., et al. Micro and macro scale mathematical formulation of gypsum crystallization in the sealing process of the CRYSTECHALIN project // IV Meeting Crystallisation Technologies for prevention of salt water intrusion. – 75 p. – ISBN 978-889-0508-85-1.
2. Maksimovich N.G., Kudryashova O.S., Khmurchik V.T., et al. (2022). Innovative Techniques of Ground Infiltration Characteristics Reduction with Chemical and Biotechnological Precipitation of Calcium Salts. In: Rocha, A., Isaeva, E. (eds) // Science and Global Challenges of the 21st Century – Science and Technology. Perm Forum 2021. Lecture Notes in Networks and Systems. – 2022. – Vol. 342. Springer, Cham. [doi.org/10.1007/978-3-030-89477-1_26]

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИЛИЦИДА ЖЕЛЕЗА В СЕРНО- И СОЛЯНОКИСЛЫХ СРЕДАХ

*Шадрин Кирилл Владимирович, Путулян Диана Артуровна, Пантелеева Виктория
Вячеславовна, Шеин Анатолий Борисович*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Отрасли современной металлургической промышленности, специализирующиеся на выплавке стали (одного из самых востребованных материалов) или литье чугуна, в настоящее время трудно представить без использования ферросплавов. Эти материалы являются одними из базовых элементов в указанных технологических процессах.

Ферросплавы – это сплавы железа с другими элементами (Cr, Si, Mn, Ti и др.), применяемые главным образом для легирования и раскисления стали. Первый процесс позволяет существенно улучшить эксплуатационные свойства стали путем добавления в ее состав дополнительных элементов, например, вольфрама, молибдена, никеля. Задача второго процесса – удаление из материала кислорода, который является вредной примесью и может существенно ухудшать механические свойства материала. Кроме того, использование ферросплавов в металлургической промышленности позволяет значительно удешевить технологию производства конечной продукции, что обусловлено более низкой стоимостью ферросплавов по сравнению с чистыми металлами.

Благодаря существованию ферросплавов возможен процесс производства материалов с улучшенными и специальными свойствами – конструкционных, коррозионностойких, жаропрочных, жаростойких, прецизионных и электротехнических сталей, специальных литейных чугунов и прочих разнообразных сплавов. В особенности, ферросплавы находят широкое применение в качестве легирующих добавок для придания металлам и сплавам повышенной коррозионной стойкости в различных агрессивных средах.

В настоящей работе исследовано коррозионно-электрохимическое поведение силицида железа FeSi_2 в серно- и солянокислом электролитах, установлены основные кинетические закономерности электродных процессов.

Квазистационарные поляризационные кривые FeSi_2 -электрода в растворах 5% H_2SO_4 и 5% HCl имеют однотипный вид. Анодная ветвь $\lg i, E$ -кривых силицида характеризуется слабо выраженными участками активного растворения и отсутствием области активно-пассивного перехода; при E пассивного состояния на поляризационных кривых регистрируется слабая зависимость плотности тока от потенциала; в области перепассивации ($E > 1,8$ В (ст.в.э.)) наблюдается увеличение i с ростом поляризации; во всем исследованном диапазоне потенциалов (за исключением области перепассивации) силицид железа характеризуется относительно невысокими значениями плотности тока анодного растворения ($\sim 10^{-5}$ А/см²). Катодная ветвь поляризационной кривой FeSi_2 -электрода характеризуется наличием линейного участка: константы a и b уравнения Тафеля составляют $\sim 0,7$ В и $0,10$ В, соответственно; на основе значений тафелевских констант сделан вывод, что силицид железа в кислом электролите относится к материалам с невысоким перенапряжением выделения водорода. В солянокислом электролите по сравнению с сернокислым раствором регистрируются более высокие скорости анодного растворения и катодного выделения водорода и разблагораживание потенциала коррозии силицида. Снижение коррозионной стойкости силицида в солянокислом электролите по сравнению с сернокислым раствором, вероятно, связано с депассивирующим влиянием хлорид-ионов. В соответствии с данными микроскопических исследований экспозиция FeSi_2 в растворах 5% H_2SO_4 и 5% HCl при потенциале коррозии в течение 24 ч оказывает слабое влияние на морфологию электродной поверхности, что свидетельствует о высокой коррозионной стойкости силицида. Последнее обусловлено формированием на поверхности FeSi_2 химически стойкой в кислых средах оксидной пленкой, основу которой составляет SiO_2 с небольшим содержанием оксидов железа (стехиометрия оксидов железа зависит от величины электродной поляризации).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

RESEARCH OF HEAVY METALS CONTENT OF *CHLORELLA VULGARIS* SUSPENSION

Alrifaei Abdulrahman

Perm state University, Perm, Russia

Chlorella is a green unicellular alga that is commercially produced and distributed worldwide as a dietary supplement that sources of proteins, important elements, and vitamins including D and B₁₂ that are absent in plant-derived food sources. These nutrients have a fundamental and important role in the human body and help it overcome many diseases, strengthen its immunity and be healthier. *Chlorella* supplementation to humans has been reported to exhibit various pharmacological activities such as immunomodulatory, antioxidant, antidiabetic, antihypertensive, and antihyperlipidemic activities. These beneficial effects of *Chlorella* might be due to synergism between multiple nutrient and antioxidant compounds in its composition [1].

Medicinal plants have been regarded as a potential source of heavy metal toxicity to humans. Pollutants and heavy metals are getting accumulated in the plants growing in the polluted areas and conditions, which subsequently enter the human food chain via plant parts and extracts or preparations thereof. The most common heavy metals implicated in human toxicity include arsenic, lead, cadmium and mercury although nickel and chromium may also cause toxicity. Therefore, the environmental impact of these metals as well as their adverse health effects has been a source of major concern worldwide. The research of the content of toxic heavy metals allows us to assess the potential risk of drugs on the body for oral use [2].

The research was carried out on the *Chlorella vulgaris* suspension produced by two manufacturers: LLC “Delo” Penza region (TY: 11.07.19-00414815361-16) and LLC “Zelenoe solnce” Perm region (СТО: 44254121-001-2020). The codes of samples were assigned accordingly as Perm and Penza. Due to the fact that *Chlorella vulgaris* suspension is a plant raw material and its mineral composition and content of heavy metals depend on of the quality and content of nutrient medium components in which algae was grown. We took two different batches produced by each manufacturer to take into consideration fluctuations that can be during preparation of the nutrient medium.

Research was carried out on the base regional testing center “Pharmatest” Perm state pharmaceutical academy. The studying the composition of heavy metals such as lead (Pb), arsenic (As), and cadmium (Cd) was carried out through thermoelectric decomposition with atomic adsorption spectrometry on the МГА-915М apparatus [3, 4]. As it was discovered that due to the low content of dry residues in *Chlorella vulgaris* suspension it was not necessary to carry out the preparation of the samples in the form of dry or wet mineralization. The analyzed samples were injected in the graphite furnace of the atomizer by a dispenser in the amounts from 5 to 20 µl depending on the range of calibration graphs of individual elements. The calculations of the quantitative content of lead (Pb), arsenic (As) and cadmium (Cd) were carried out on the basis of calibration graphs entered in the software of the device.

The determination of mercury (Hg) impurities in the samples was carried out by the extraction-photometric determination of mercury (II) with dithizon (method 1) in accordance with General Pharmacopoeia Monograph 1.2.2.2.0005.15 [5]. Dithizone is used as a reagent for the extraction-photocolorimetric determination of mercury (II) due to formation an orange-yellow color

monosubstituted dithizonate in an acidic environment as a result of interaction between mercury (II) ions and a chloroform solution of dithizone or in carbon tetrachloride. Absorbance of mercury dithizonate (II) in the organic solvent phase was measured by a UV double beam scanning spectrophotometer UV-1800. The preparation of the *Chlorella vulgaris* Suspension is consisted of preliminary wet mineralization according to method 2C in modification [4], which is based on the complete destruction of organic substances concentrated sulfuric acid and concentrated nitric acid.

Based on the fact that *Chlorella vulgaris* suspension is considered as a prospective medicinal plant raw material and widely used as food supplements, assessment of the heavy metals quantitative content was performed in comparison with requirements of Russian Pharmacopoeia XIV edition and requirements of Technical regulation of the Customs Union TR CU 021/2011 “Concerning Safety of Food Products” [4, 6].

The results of the current research are represented in the table № 1.

Table № 1

Quantitative content of toxic element composition in Chlorella vulgaris suspension

Sample	Quantitative content of toxic element, mg/kg			
	Hg	As	Cd	Pb
Technical regulations requirements	no more than 0.1	no more than 1.0	no more than 2.0	no more than 2.0
Pharmacopoeia requirements	no more than 0.1	no more than 0.5	no more than 1.0	no more than 6.0
Perm 1	0.0086 ±0.0002	0.00026 ±0.00026	0.00003 0.000006	0.001284± 0.00026
Perm 2	0.0086 ±0.0002	0.00090± 0.00018	0.000062 0.00001	0.00011± 0.00002
Penza 1	0.0195 ±0.0031	0.000761± 0.0001522	0.00003 0.000006	0.00033± 0.0000661
Penza 2	0.0043 ±0.0011	0.00015± 0.00003	0.00007 0.00001	0.00097± 0.000194

In view of the results obtained after measurement and analysis through the processes and procedures that were carried out, we note that investigated samples content trace number of toxic elements. Hence, investigated samples comply with the requirements that are established by Technical regulations for *Chlorella* supplements and Pharmacopoeia for medicinal plant raw materials in relation of content of toxic elements.

The authors declare no conflict of interest.

References

1. Gurney, T. Algae Supplementation for Exercise Performance: Current Perspectives and Future Directions for Spirulina and Chlorella. / Gurney, T., Spendiff, O. // *Frontiers in Nutrition*. – 2022. – Vol. 9:865741. – P. 1-6. [doi: 10.3389/fnut.2022.865741]
2. Behera, B. The importance of assessing heavy metals in medicinal herbs: A quantitative study / Behera, B. Bhattacharya, S. // *TANG*. – 2016. Vol. 6. – iss.1. – P. 1-4. doi.org/10.5667/tang.2015.0029]
3. Food products and food raw materials, feed, compound feed and raw materials for their production. The method of measuring the mass fraction of cadmium, lead, arsenic, mercury,

chromium, tin by atomic absorption spectroscopy using an atomic absorption spectrometer with electrothermal atomization modifications МГА-915, МГА-915М, МГА -915МД. – St. Petersburg, 2017. – 37 p.

4. Russian Pharmacopoeia. – XIV edition. – Vol. 2. – Moscow, 2018. – 3262 p. – Access mode: <https://femb.ru/record/pharmacopea14>.
5. Russian Pharmacopoeia. – XIV edition. – Vol. 1. – Moscow, 2018. – 1814 p. Russian Pharmacopoeia. – XIV edition. – Vol. 2. – Moscow, 2018. – 3262 p. – Access mode: <https://femb.ru/record/pharmacopea14>.
6. Technical regulation of the Customs Union TR CU 021/2011 “Concerning Safety of Food Products”. – 2011. – 163 p.

APPLICATION OF PHOTOMETRY FOR QUANTIFICATION OF HERBAL MEDICINES

*Kasyanov Zakhar Vyacheslavovich, Al-Kinani Ammar Imad Abdulzahra,
Alkhudairi Omalbanin Mahdi Abdulhadi, Maiber Zahraa Fadil Alwan.*
Perm State University, Perm, Russia

One of the main indicators of the good quality of plant raw materials and herbal remedies is the quantitative content of the main groups of active substances, regulated by normative documents [1].

According to the State Pharmacopoeia of Russia, XIV edition, many types of medicinal plant raw materials and herbal preparations are quantitatively standardized in terms of the content of biologically active substances (BAS) by adsorption optical methods of analysis [2].

Modern laboratories are equipped with IR analyzers, ultraviolet absorbance analyzers, more versatile spectrophotometers, but most laboratories only have photometers that work only in the visible region of the spectrum. This is due to the availability of these devices, the lack of the need for more frequent calibration and a longer service life.

The objects of this study were pharmacy samples that represented in table 1.

Table 1

Pharmacy samples used in this research

Phytopreparation	Sample number	Producing company	Series
St.Jonh`s wort herb (<i>Hyperici herba</i>) packaged raw materials	1	«Krasnogorskleksredstva»	211221
	2	«LexS+»	011221
	3	«Zdorovye»	041121
Lemon balm herb (<i>Melissae officinalis herba</i>) packaged raw materials	1	«Ivan-Chay»	010321
	2	«LexS+»	010721
	3	«Zdorovye»	051220
Aralia (chinese angelica-tree) root tincture (<i>Araliae tinctura</i>)	1	«Kirov Pharmaceutical Factory»	031120
	2	«Dalhimpharm»	10220
	3	«Tver Pharmaceutical Factory»	10120

As part of this work, we conducted a quantitative analysis of the content of the total flavonoids in terms of rutin in St. Jonh`s wort herb (should be at least 1.5%), the amount of phenolic compounds in terms of rosmarinic acid in Lemon balm herb (at least 2 %) according to the techniques of private pharmacopoeial articles on them in the State Pharmacopoeia of the XIV edition [3], as well as the amount of aralosides in terms of the ammonium salt of aralosides A, B, C with an average molecular

weight in Aralia root tincture according to the technique proposed by Kurkin V.A. with co-authors (at least 1.5%) [4].

When comparing the techniques, it was found that ethyl alcohol of various concentrations is used for isolation, this is due to the nature of the determined biologically active substances. Each method also offers a characteristic wavelength, each in the visible region, which is suitable for the use of the photometer on which we performed the analysis. When determining phenolic compounds in Lemon balm herb, the own optical density of extracts, flavonoids in St. John's wort herb determines the optical density of a colored complex with aluminum chloride, saponins in Aralia root tincture – a colored complex with concentrated sulfuric acid. All techniques are easy to perform and relatively short in time.

The results of the analyzes are presented in table 2. All samples meet the requirements of regulatory documentation, the greatest results in the content of biologically active substances in Lemon balm herb and St. John's wort herb was obtained from «Zdorovye» samples, Aralia root tincture was received from «Kirov Pharmaceutical Factory» sample.

Table 2

Results of quantitative analysis of biologically active substances in samples

Phytopreparation	Lemon balm herb			St. John's wort herb			Aralia root tincture		
Sample	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Results, %	5,72	4,48	6,01	4,02	3,76	5,51	2,45	1,78	2,37

Thus, the photometric method is effective and simple, and therefore relevant for the analysis of many types of herbal preparations.

The authors declare no conflict of interest.

References

- Ghosh D. Quality issues of herbal medicines: internal and external factors // Int J. Complement. Alt. Med. 2018. Vol. 11, iss. 1. P. 67-69. DOI: 10.15406/ijcam.2018.11.00350
- Chupakhin E., Babich O., Prosekov A., Asyakina L., Gureev M., Krasavin M. Plants of the Russian Federation pharmacopeia: an unexhausted natural products research opportunity? // Natural Product Research, 2021. Vol. 35, iss. 21, P. 3525-3527. DOI: 10.1080/14786419.2020.1727474
- State Pharmacopoeia of the Russian Federation [Electronic resource]. XIV edition. Vol IV. URL: <https://femb.ru/record/pharmacopea14> (access date 27.04.2022) [in Russian].
- Kurkin V.A., Ryazanova T.K., Zulkarnyaeva L.V. Quantitative determination of saponins in preparations of Aralia mandshurica // Khimiya rastitelnogo syrya. 2017. №3. P. 163-168. [in Russian].

ПРОБЛЕМЫ ОЦЕНКИ СОСТАВА ФАСОВАННЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ СБОРОВ

*Агамырадова Огултач, Бзени Ахмед Салим Ясин, Рашид Эйд Юссеф Эйд,
Касьянов Захар Вячеславович*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Многокомпонентные смеси из лекарственного растительного сырья (ЛРС) имеют ценное преимущество перед другими растительными препаратами: способность оказывать основной фармакологический эффект в сочетании с комплексным воздействием на организм больного в целом, а также мягкость действия и отсутствие, как правило, нежелательных побочных эффектов. Они достаточно просты в промышленном производстве и относительно дешевы. Перспективность исследований в области разработки лекарственных средств

определяется не только их лечебной ценностью, но и наличием в России и странах СНГ достаточной сырьевой базы по многим видам лекарственных растений [1-3].

Сборами называются смеси изрезанных или истолченных в крупный порошок частей лекарственные растений. В ряде случаев в сборы вводят эфирное масло и некоторые кристаллические препараты. По дисперсологической классификации сборы относятся к свободным всесторонне дисперсным системам без дисперсионной среды; в отличие от порошков они представляют собой конгломераты крупных частиц (грубодисперсные системы). Сборы – старейшая и наиболее простая форма использования лекарственных растений, допускающая в домашних условиях приготовление из них различных "чаев" (настоев и отваров), применяемых в качестве мочегонных, желчегонных, жаропонижающих и лекарственных средств другого назначения [4]. Сборы могут быть приготовлены врачом-фитотерапевтом или в производственной аптеке, а могут быть промышленного производства. Например, АО «Красногорсклексредства», по данным сайта, выпускает 13 видов фасованных сборов [5].

Не смотря на простоту изготовления, готовые сборы трудно стандартизировать. В Государственной фармакопее России (ГФ) XIV издания есть только общая фармакопейная статья (ОФС) «Сборы» [6]. Кроме того, в ГФ X имеется одна официальная пропись сбора – *Species antiasthmaticae* (сбор противоастматический) [4]. Фармакопейные статьи на другие сборы, если и были утверждены, то включены в действующие ГФ не были.

Мы проанализировали 3 образца фасованных лекарственных сборов от АО «Красногорсклексредства», оценили внешние и микроскопические признаки компонентов для анализа достоверности состава в соответствии с частными фармакопейными статьями (ФС) ЛРС [7], входящими в состав сборов (рисунок 1, таблица 1).



Рис. 1. Фрагмент работы

Таблица 1

Проанализированные образцы

Сбор	Серия	Заявленный состав
Грудной сбор №2 (Фитопектол №2) 35 г.	41221	Мать-и-мачехи обыкновенной листьев 40% Подорожника большого листьев 30% Солодки корней 30%
Грудной сбор №4 (Фитопектол №4) 50 г	81121	Ромашки цветков 20% Багульника болотного побегов 20% Ноготков цветков 20% Фиалки травы 20% Солодки корней 15% Мяты перечной листьев 5%
Желчегонный сбор №2 (Фитогепатол №2) 35 г	10122	Бессмертника песчаного цветков 40% Тысячелистника травы 20% Мяты перечной листьев 20% Кориандра плодов 20%

Мы также предприняли попытку проверить процентное соотношение компонентов в сборах. Для этого разложили примерно пятую часть фасованного смешанного сырья упаковки на горизонтальную чистую поверхность, разделяли препаровальными иглами для того, чтобы потом взвесить.

В результате проведенного исследования установлено, что все заявленные компоненты присутствуют в сборах. Точные процентные соотношения установить не удалось, потому что это очень трудоемкая и крайне долгая работа, однако, тенденция к заявленной процентности прослеживается. Легко выделить яркие части: кусочки язычковых цветков ноготков, кусочки корней солодки, плоды кориандра. Разделить между собой другие части сырья гораздо сложнее.

Говоря о количественном определении биологически активных веществ (БАВ), следует заметить, что общепринятый фармакопейный подход предусматривает стандартизацию лекарственных сборов по методикам, представленным в фармакопейных статьях для отдельных компонентов, что, ввиду многокомпонентности данной лекарственной формы, не всегда является рациональным, так как различные группы БАВ способны как потенцировать, так и нивелировать действие друг друга, а также вступать во взаимодействие, образуя новые соединения [8], что существенно усложняет стандартизацию сборов. Исходя из этого, персонифицированная оценка качества лекарственных сборов является актуальной задачей.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Самбукова Т.В., Овчинников Б.В., Ганапольский В.П. и др. Перспективы использования фитопрепаратов в современной фармакологии // Обзоры по клинической фармакологии и лекарственной терапии. 2017. Т. 15, № 2. С. 56–63. doi: 10.17816/RCF15256-63
2. Турышев А.Ю., Белоногова В.Д., Орлова А.А. и др. Лекарственная флора Среднего Урала – перспективный источник получения лекарственных средств // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2021. Т.10(4). С. 32-36. [https://doi.org/10.33380/2305-2066-2021-10-4\(1\)-32-36](https://doi.org/10.33380/2305-2066-2021-10-4(1)-32-36)
3. Атлас ареалов и ресурсов лекарственных растений СССР. М.: Медицина, 1980. 340 с.
4. Дзюба В.Ф., Николаевский В.А., Щербаков В.М., Коренская И.М. Лекарственные растения в фитотерапии: Практическое пособие. Воронеж: Изд-во ВГУ, 2004. 83 с.
5. Фармацвет Красногорсклексредства [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://pharmatsvet.ru/> (дата обращения 18.05.2022).
6. ОФС.1.4.1.0020.15 Сборы (Species). [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://pharmasroeoia.ru/ofs-1-4-1-0020-15-sbory/> (дата обращения 18.05.2022).
7. Государственная фармакопея Российской Федерации [Электронный ресурс]. XIV издание. Том IV. URL: <https://femb.ru/record/pharmacopea14> (дата обращения 27.04.2022).
8. Тернинко И.И., Вишняков Е.В., Романова М.А., Генералова Ю.Э. Определение маркерных соединений для стандартизации лекарственных растительных сборов «Грудной сбор №1» и «Проктофитол» // Формулы фармации. 2020. Т.2, №2. С.38-47. DOI: 10.17816/phf34611/2713-153X-2020-2-2-38-47

МОДИФИКАЦИЯ КАУЧУКОВ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫМИ СМОЛАМИ

Бажов Евгений Алексеевич

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Известно, что многие каучуки трудно вулканизовать обычными методами из-за их низкой ненасыщенности (бутадиеновый каучук), но можно сшить их фенольными смолами (ФФС). Преимущество фенольной вулканизации перед серной в том, что полученная резина приобретает более высокую прочность, малое остаточное сжатие, высокую химическую инертность и стойкость к тепловому старению [1].

Вулканизация каучука фенолформальдегидными смолами протекает по механизму Ван-дер-Меера, согласно которому образование поперечных связей происходит с отщеплением атома водорода от метиленовой группы, находящейся в молекуле каучука в аллильном положении [2].

Исследование термического поведения каучука-сырца и исходных ФФС было проведено с помощью прибора синхронного термического анализа (STA 449 F1 Jupiter, Netzsch Германия). Определение модуля упругости сшитого каучука проводилось с помощью прибора термомеханического анализа (ТМА 402 F1/F3 Hyperion, Netzsch Германия). Модуль упругости характеризует свойства материала сопротивляться растяжению при упругой деформации.

Известно, что для усиления каучуков применяют фенольные смолы с мольным соотношением фенола и формальдегида 1:(0,75-0,85), добавляемое количество может достигать 50 масс.%, также стоит отметить, что фенольные смолы лучше растворимы в бутадиен-нитрильном каучуке. В настоящем исследовании для получения сшитого продукта использовался бутадиен-нитрильный каучук, в качестве сшивающего агента были применены ФФС новолачного и резольного типа, растворитель – метилэтилкетон. В качестве катализатора реакции вулканизации был применен хлорид олова (II), ускорители вулканизации – оксид магния и стеариновая кислота – катализатор и ускорители вводились в количестве 2 масс.% от массы каучука-сырца.

Образцы изготавливались методом растворения отдельных компонентов в растворителе с последующим их смешиванием друг с другом. После чего состав помещался в открытую металлическую форму и подвергался постепенному нагреванию до 140°C в течение 5 часов в соответствии с описанной методикой [3] и данными синхронного термического анализа исходных компонентов. После остывания до комнатной температуры образцы анализировали с помощью методов ТМА и ЯМР.

Таким образом, были получены образцы, состав и свойства которых представлены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики исследуемых смесей

Номер образца	1	2	3
Состав (мас. % ФФС)	15 (рФФС)	15 (нФФС)	0
E, МПа	5.2	7.4	5,0

рФФС – фенолформальдегидная смола резольного типа, нФФС – фенолформальдегидная смола новолачного типа, 3 образец – чистый каучук, E – модуль упругости.

Установлено, что наибольшим модулем упругости обладает каучук, модифицированный новолаком. Резольные добавки в меньшей степени влияют на сшивку каучука, по-видимому из-за трёхмерной структуры смолы и недоступности метиленовых групп для реакции по механизму Ван-дер-Меера.

Метод ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) позволяет определить атомы, входящие в молекулу, и то, как они между собой соединены химическими связями. Таким методом можно

определить или подтвердить структуру вещества. Установлено изменение интенсивности и сдвиг сигналов в сильное поле по мере протекания реакции сшивания.

Продолжаются работы по поиску оптимальных условий сшивания изучаемого бутадиен-нитрильного каучука.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Шашок, Ж. С. Основы рецептуростроения эластомерных композиций [Текст] / Ж. С. Шашок, А. В. Касперович, Е. П. Усс. – Минск: БГТУ, 2013. – 98 с.
2. Сементовская, А. А. Исследование механизмов вулканизации бутадиен-нитрильного каучука фенолоформальдегидными смолами методом инфракрасной спектроскопии / А. А. Сементовская. – Текст: электронный // Полимерные композиты и трибология (ПОЛИКОМТРИБ-2017): Тезисы докладов международной научно-технической конференции, Гомель, Беларусь, 27–30 июня 2017 года. – Гомель, Беларусь: Государственное научное учреждение Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого НАН Беларуси, 2017. – С. 64-69.
3. Сементовская, А. А. Вулканизация бутадиен-нитрильного каучука фенолоформальдегидными смолами / А. А. Сементовская. – Текст: электронный // Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования: IV Республиканская научно-техническая конференция молодых ученых, Гомель, 10–11 ноября 2016 года / Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси. – Гомель: Государственное научное учреждение Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого НАН Беларуси, 2016. – С. 39-41.

ВЛИЯНИЕ МИКРОЧАСТИЦ СИЛЬВИНИТА НА ПАТОГЕННУЮ МИКРОФЛОРУ

*Васильева Елизавета Николаевна, Баландина Светлана Юрьевна,
Колтаков Андрей Иосифович*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Известно, что существует осадочная горная порода, состоящая из чередующихся слоёв галита и сильвина ($n\text{NaCl} + m\text{KCl}$) и некоторых примесей – сильвинит. Одно из главных мест добычи этой породы – город Соликамск, Пермский край [1]. Сейчас в мире построено несколько сильвинитовых спалеокамер, которые используются для комплексного оздоровления организма. Показаниями к посещению являются: заболевания дыхательной системы, заболевания сердечно-сосудистой системы, заболевания опорно-двигательного аппарата, различные заболевания кожи, нейровегетативные дисфункции [2] и т.д.

Был изучен химический состав сильвинита для доказательства его подлинности согласно «ОФС.1.2.2.0001.15 Общие реакции на подлинность» [3]. В насыщенном растворе соли обнаружены хлорид ионы, ионы калия, натрия, кальция, магния. Сделаны выводы, что качественный состав соответствует стандарту согласно ГОСТ Р 59442-2021.

Согласно литературным данным сильвинит уничтожает патогенные микроорганизмы, с целью подтверждения данной информации был проведён эксперимент. Исследование направлено на влияние аэроионов сильвинита на микроорганизмы в условиях повышенной температуры в течение определенного времени [2].

Был создан «Галогенератор» с сильвинитом, рядом погружена ёмкость с водой для создания условий повышенной влажности. Температура в камере поддерживалась 60-65 °С согласно САН ПИН 2.1.2.3150-13 от 20 дек. 2013 «Санитарно-эпидемиологические требования к размещению, устройству, оборудованию, содержанию и режиму работы бань и саун» [4]. Для культивирования микроорганизмов использовались питательные среды: ГРМ бульон, ГРМ агар. Был взят штамм микроорганизмов: грамположительные бактерии – *Staphylococcus aureus*. Готовили исходные разведения микроорганизмов в физиологическом растворе из суточной агаровой культуры по оптическому стандарту мутности (ОСО) на 5 МЕ с использованием денситометра. После ряда разведений рабочая концентрация клеток в опыте составляла $2,5 \times 10^5$ клеток/мл.

«Галогенератор» был нагрет в течение 2 часов, затем чашки Петри с инокулятом культуры (10мл) были помещены в устройство, где поддерживалась температура 60-65°С. На сильвинит равномерно распределено 5 см³ воды дистиллированной, тем самым в аппарате выделялся аэрозоль, состоящий преимущественно из хлоридов калия и натрия. Затем произведены заборы электронной пипеткой через 5, 10, 15, 20, 25, 30 минут. Также был произведён контрольный высеv при комнатной температуре [5].

Учёт результатов был произведён через 48 часов термостатирования при температуре 37 °С. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Таблица 1

Влияние микрочастиц сильвинита на культуру St. aureus

Номер образца	Экспозиция, мин	Остаточное *КОЕ	Процент погибших микроорганизмов, %
1	5	70,0	99,60
2	10	2,5	99,98
3	15	0	100
4	20	0	100
5	25	0	100
6	30	0	100
7	контроль	17 930,0	-

Примечание: *КОЕ – колониеобразующая единица бактерий

Из полученных результатов следует, что микрочастицы сильвинита обладают бактерицидным действием в отношении микроорганизмов в условиях температуры 60-65 °С, через 15 минут экспозиции.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Иванов А.А., Воронова М.Л. Верхнекамское месторождение калийных солей. – Л.: Недра, 1975. – 219 с.
2. Рязанова Е.А. Гигиеническая оценка условий минералопрофилактики населения в современных устройствах из природного сильвинита: Диссертация на соискание ученой степени кандидата медицинских наук. Пермь, 2015. – 16 с.
3. Фармакопоея.рф [сайт] – URL: <https://pharmacopoeia.ru/ofs-1-2-2-0001-15-obshhie-reaktsii-na-podlinnost/> / (дата обращения: 28.04.2022) – Текст: электронный.
4. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.1.2.3150-13 [сайт] – URL: <https://docs.cntd.ru/document/499067216> / (дата обращения: 28.04.2022) – Текст: электронный.
5. Шабан Ж.Г., Слипень В.В., Канашкова Т.А., Крылов И.А., Методы исследования в микробиологии: – Минск: БГМУ, 2010. – 124 с.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1H-ПИРРОЛ-2,3-ДИОНОВ С 4-ГИДРОКСИХИНОЛИН-2(1H)-ОНАМИ

Вильданова Анна Сергеевна, Дмитриев Максим Викторович, Масливец Андрей Николаевич
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

1H-Пиррол-2,3-дионы представляют большой интерес из-за их разнообразной реакционной способности [1–5], позволяющей синтезировать на их основе большое количество гетероциклических соединений с потенциальной биологической активностью.

Нами исследована реакция 1H-пиррол-2,3-дионов **1** с 4-гидроксихинолин-2(1H)-онами **2**, приводящая в мягких условиях к новым мостиковым гетероциклическим соединениям **3** (схема 1). Строение соединений **3** подтверждено данными ЯМР и РСА.

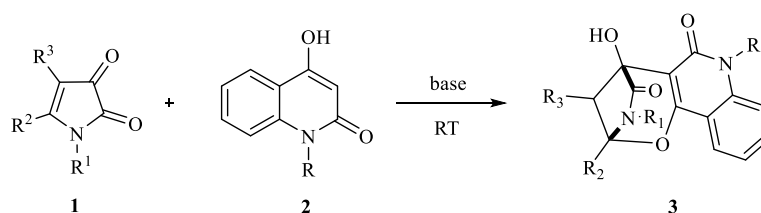


Схема 1

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № FSNF-2020-0008) и РФФИ (проект № 20-43-596008).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Konovalova V. V., Shklyayev Y. V., Maslivets A. N. Reactions of fused pyrrole-2,3-diones with dinucleophiles // ARKIVOC. – 2015. – С. 48–69. [doi: 10.3998/ark.5550190.p008.889]
2. Konovalova V. V., Maslivets A. N. Synthesis of Spiro Compounds Based on 1H-Pyrrole-2,3-Diones // Mini-Reviews in Organic Chemistry. – 2019. – Т. 16. – №. 2. – С. 173-192. [doi: 10.2174/1570193X15666180712115204]
3. Dubovtsev A. Yu., Silaichev P. S., Nazarov M. A., Dmitriev M.V., Maslivets A. N., Rubin M. Spiro-condensation of 5-methoxycarbonyl-1H-pyrrole-2,3-diones with cyclic enols to form spiro substituted furo[3,2-c]-coumarins and quinolones // RSC Adv. – 2016. – Т. 6. – С. 84730–84737. [doi: 10.1039/c6ra16889b]
4. Silaichev P. S., Melyukhin P. V., Stepanyan Yu. G., Maslivets A. N. Three-Component Spiro-Heterocyclization of 4,5-Diphenyl-1H-pyrrole-2,3-dione under the Action of Malononitrile and 3-Hydroxycyclohex-2-en-1-ones // Russ. J. Org. Chem. – 2012. – Т. 48. – №. 2. – С. 299–300. [doi: 10.1134/S1070428012020236]
5. Dmitriev M. V., Silaichev P. S., Maslivets A. N. Three-component spiro heterocyclization of 1H-pyrrole-2,3-diones with acetonitriles and 4-hydroxycoumarin. Crystal and molecular structure of ethyl 2-amino-3-cyano-1'-cyclohexyl-2',5'-dioxo-5'-phenyl-1',2'-dihydro-5H-spiro-[pyrano[3,2-c]chromene-4,3'-pyrrole]-4'-carboxylate // M. V. Dmitriev, P. S. Silaichev, A. N. Maslivets // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2015. – Т. 51. – №. 1. – С. 74-77. – [doi 10.1134/S1070428015010121]

РАЗРАБОТКА И ВАЛИДАЦИЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФЛАВОНОИДОВ В ТРАВЕ ПУПАВКИ КРАСИЛЬНОЙ

Гараева Диана Рушановна, Касьянов Захар Вячеславович.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Для эффективного развития фармацевтической промышленности страны необходима активизация внутренних ресурсов.

Пупавка красильная (*Cota tinctoria* (L.) J.Gay (*Anthemis tinctoria* L.), Asteraceae) – перспективное для комплексного фармакогностического изучения растение, произрастающее на территории России, в том числе и Пермском крае. Немногочисленные исследования указывают на то, что извлечения из травы пупавки красильной обладают противовоспалительной, анальгетической, антиоксидантной, антибактериальной и другими видами активности [1,2]. Подобные активности могут быть отчасти обусловлены флавоноидами [3]. В траве пупавки красильной обнаружены флавоноидные соединения никотифлорин, изокверцитрин, рутин, патулитрин, тинктозид и другие [2].

Для систематического изучения фармакологической активности необходимо оценивать экстракты сырья по содержанию основных действующих веществ, что требует разработки методики количественного определения.

В настоящей работе использовали образец травы пупавки красильной, заготовленный летом 2021 г. в период массового цветения в окрестностях г. Перми (микрорайон Голованово). Сырье заготовлено путем срезания верхних олиственных побегов длиной примерно до 20 см, высушено воздушно-теневым способом, хранилось адекватно.

Для создания методики количественного определения суммы флавоноидов в пересчете на рутин использовали метод спектрофотометрии, основанный на способности флавоноидов поглощать монохроматический свет, в основу положен способ определения разработанный В.Г. Беликовым [4]. Рутин в исследуемом сырье был подтвержден со стандартом методами ТСХ и ВЭЖХ.

В результате проведенного подбора оптимальных параметров разработана методика.

Растворы СО рутина. Около 0,025 г СО рутина (рутина тригидрата) растворяют в 25мл спирта 95% и перемешали (раствор А СО рутина) Затем 2 мл раствора рутина А перемещают в колбу на 25 мл и добавляют 5 мл 2% спиртового раствора $AlCl_3$, 1 мл 10% уксусной кислоты, доводят спиртом до метки (раствор Б СО рутина).

Около 0,5 г травы пупавки красильной, измельченной до размера частиц 1мм, помещают в коническую колбу со шлифом вместимостью 250 мл, прибавляют 100 мл 50% спирта, присоединяют к обратному холодильнику и нагревают на кипящей водяной бане в течение 45 минут. Горячее извлечение охлаждают до комнатной температуры, затем фильтруют через фильтр в мерную колбу объемом 100 мл. Доводят до метки спиртом 50% и перемешивают (раствор А испытуемого раствора).

К 2 мл раствора А в колбе на 25 мл прибавили 5 мл 2% раствора $AlCl_3$ и 1 мл 10% уксусной кислоты, доводят объем до метки спиртом 95%, перемещают и оставляют на 45 минут (раствор Б испытуемого раствора).

В качестве раствора сравнения используют смесь 2 мл раствора А, помещенного в мерную колбу вместимостью 25 мл, 1 мл 10% уксусной кислоты, доведенной 95% спиртом до метки.

Оптическую плотность полученных растворов измеряют через 45 минут на спектрофотометре в кювете с толщиной слоя 10 мм в области максимума при длине волны 410 нм.

Параллельно измеряют оптическую плотность раствора Б СО рутина, для сравнения. используют смесь 2 мл 50% этанола, 1 мл 10% уксусной кислоты, помещенные в мерную колбу вместимостью 25 мл, доведенную 95% спиртом до метки.

Содержание суммы флавоноидов в пересчете на рутин в процентах (X) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{A * a_0 * 2 * 25 * 100 * 100 * 100 * P}{A_0 * a * 2 * 25 * 25 * (100 - W) * 100}$$

где:

A – оптическая плотность раствора Б испытуемого раствора;

A₀ – оптическая плотность раствора Б СО рутина;

a – навеска сырья, г;

a₀ – навеска СО рутина, г;

P – содержание основного вещества в СО рутин, %;

W – влажность сырья, %.

Методика валидирована, ошибка не превышает допустимый уровень. При апробации методики сумма флавоноидов в пересчете на рутин в образце составила 0,25%.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Старикова А.Н., Рудакова И.П., Касьянов З.В. Изучение лекарственного потенциала пупанки красильной (*Anthemis tinctoria* L.) // Перспективы развития производства и применения иммунобиологических препаратов в XXI веке : мат-лы Всеросс. науч.-практ. конф., посвящ. 120-летию филиала АО «НПО «Микроген» в г. Пермь «Пермское Научно-производственное объединение «Биомед» 14-15 июня 2018 г. Пермь, 2018. С. 323-325.
2. Растительные ресурсы России. Том 5., Часть 1. М., КМК 2012. С. 35-36. ISBN: 978-5-87317-862-9
3. Kumar S, Pandey AK. Chemistry and biological activities of flavonoids: an overview. *Scientific World Journal*. 2013 Dec 29;2013:162750. doi: 10.1155/2013/162750. PMID: 24470791; PMCID: PMC3891543..
4. Блинова О.Л. и др. Разработка методики количественного определения суммы флавоноидов в трехребернике непахучем цветках. *Медиико-фармацевтический журнал «Пульс»*. 2021. Т. 23. № 6. С. 157-166.

СИНТЕЗ ЛУПАНОВЫХ α,β -АЛКЕННИТРИЛОВ НА ОСНОВЕ ДИГИДРОБЕТУЛИНА

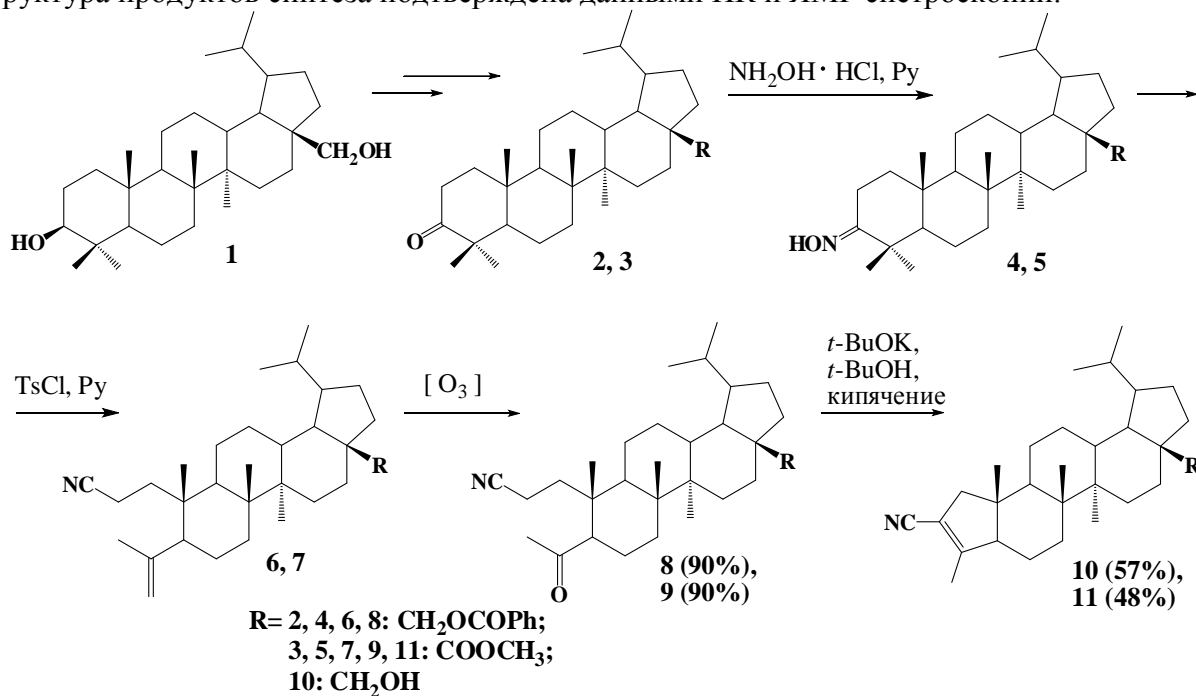
*Дубова Мария Дмитриевна¹, Назаров Михаил Андреевич², Толмачева Ирина Анатольевна²,
Гришко Виктория Викторовна²*

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

Биологически активный потенциал природных тритерпеноидов с пятичленным кольцом А и вместе с тем ограниченное распространение в растительных источниках стимулируют исследования по разработке методов их синтеза из доступных соединений. Ранее нами показана эффективность внутримолекулярной нитрил-анионной циклизации А-секотритерпеноидов в синтезе тритерпеноидов с фрагментом α,β -алкеннитрила в

пятичленном цикле А [1-5]. Аналогичный подход использован нами в синтезе А-пентациклических тритерпеноидов на основе 3,4-секолупановых нитрилов **6**, **7**, полученных из 20(29)-дигидробетулина **1**. Озонолизом экзометиленового фрагмента в 3,4-секолупановых тритерпеноидах **6**, **7** синтезированы метилкетоны **8**, **9**, нитрил-анионная циклизация которых в основных условиях протекала с формированием фрагмента α,β -алкеннитрила (**10**, **11**). Структура продуктов синтеза подтверждена данными ИК и ЯМР спектроскопии.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 21-13-00161).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Pereslavl'tseva A. V., Tolmacheva I. A., Slepukhin P. A., El'tsov O. S., Kucherov I. I., Eremin V. F., Grishko V. V. Synthesis of A-Pentacyclic Triterpene α,β -Alkenenitriles // *Chemistry of Natural Compounds*. – 2014. – Vol. 49. – iss. 6. -P. 1059-1066.
2. Grishko V. V., Galaiko N. V., Tolmacheva I. A., Kucherov I. I., Eremin V. F., **Boreko E. I.**, Savinova O. V., Slepukhin P. A. // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2014. – Vol. – 83. – P. 601-608. [DOI:10.1016/j.ejmech.2013.12.058]
3. Konyshcheva A. V., Tolmacheva I. A., Eroshenko D. V., Grishko V. V. Synthesis of Betulin Derivatives with an α,β -Alkenenitrile in a Five-Membered Ring A // *Chemistry of Natural Compounds*. – 2017. – Vol. 53. – iss. 4. -P. 497-500. [DOI:10.1007/s10600-017-2030-3]
4. Konyshcheva A. V., Nebogatikov V. O., Tolmacheva I. A., Dmitriev M. V., and Grishko, V. V. Synthesis of cytotoxically active derivatives based on alkylated 2,3-seco-triterpenoids // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2017. – Vol. 140. – P. 74-83. [https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2017.09.005]
5. Nazarov A. V., Tolmacheva I. A., Zhukova A. E., and Grishko V. V. Synthetic modification and cytotoxic evaluation of 2-cyano-3,4-secotriterpenic methylketones // *Chemical Papers*. – 2019. - Vol. 73. – P. 1767-1775. [DOI:10.1007/s11696-019-00729-6]

СИНТЕЗ НОВОГО ХРОМОФОРА D-π-A ТИПА, ВКЛЮЧАЮЩЕГО ТРИЦИАНОФУРАНОВЫЙ (ТСФ) И 1-АЗАИНДОЛИЗИНОВЫЙ ФРАГМЕНТЫ

*Ермолов Денис Артемович¹, Чухланцева Анна Николаевна^{1,2}, Шкляева Елена Викторовна¹,
Абашев Георгий Георгиевич^{1,2}*

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия;

²Институт технической химии Уральского отделения РАН, Пермь, Россия

Нелинейно-оптические (НЛО) материалы привлекают большое внимание благодаря их потенциалу в создании фотонных устройств и способствует развитию таких технологий, как оптическая связь и хранение данных, а также оптических вычислений. При создании органических НЛО материалов важными структурными элементами являются хромофоры D-π-A, содержащие одновременно электронодонорные (D) и электроноакцепторные (A) фрагменты, соединенные π-мостиком. В качестве перспективной донорной единицы в хромофорах для НЛО материалов может служить имидазо[1,2-а]пиридин (1-азаиндолизин). Это связано с тем, что отличительной особенностью производных индолизина является значительный π-заряд на атомах углерода C¹ и C³ [1].

Для формирования 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридинового фрагмента 2-аминопиридин обрабатывали хлоруксусной кислотой; циклизация полученной 2-(2-имино-1,2-дигидропиридин-1-ил)уксусной кислоты **1** под действием хлорокиси фосфора приводила к образованию 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридина **2** [2], формилированием которого с хорошим выходом получали альдегид **3** (схема 1).

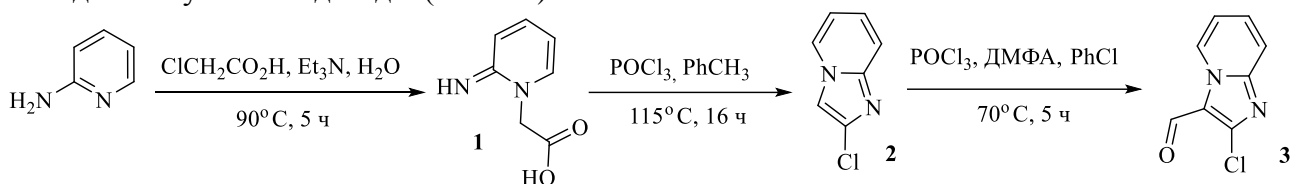


Схема 1.

В качестве акцептора электронов был выбран 2-цианометилен-3-циано-4,5,5-триметил-2,5-дигидрофуран (ТСФ) **4**, полученный конденсацией 3-гидрокси-3-метилбутан-2-она с малондинитрилом (схема 2) [3]. Далее реакция Кневенагеля альдегида **3** с ТСФ **4** приводила к образованию хромофора **5**, обладающего ярко-выраженной флуоресценцией, как в растворах, так и в твердом состоянии и проявляющего сольвотокромные свойства.

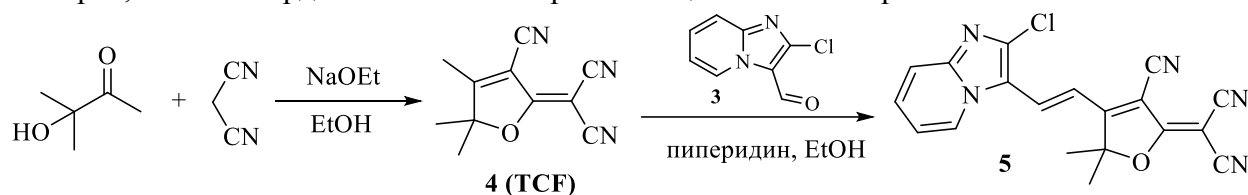


Схема 2.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края (проект № 19-43-590014 урал_a).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

6. Kalinin A. A., Yusupova G. G., Burganov T. I., Dudkina, Y. B., Islamova, L. N., Levitskaya, A. I., Balakina, M. Y. Isomeric indolizine-based π-expanded push-pull NLO-chromophores.

- Synthesis and comparative study // Journal of Molecular Structure. – 2018. – Vol. 1156. P. 74–82. [doi: 10.1016/j.molstruc.2017.11.077]
7. Maxwell, B. D., Boye O. G., Ohta K. The ^{14}C , ^{13}C and ^{15}N syntheses of MON 37500, a sulfonylurea wheat herbicide // Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals. - 2005. – Vol. 48. – Iss. 6. – P. 397–406. [doi: 10.1002/jlcr.934]
 8. Yu T., Yin G., Yin P., Zeng Y., Li H., Zhang Y., Ya S. A novel long-wavelength fluorescent probe for discrimination of different palladium species based on Pd-catalyzed reactions // RSC Advances. – 2017. – Vol. 7. – P. 24822-24827. [doi: 10.1039/c7ra01731f]

СИНТЕЗ НОВОГО PUSH-PULL ХРОМОФОРА НА ОСНОВЕ 2,6-ДИЗАМЕЩЕННОГО 4Н-ПИРАН-4-ОНА

*Завьялова Надежда Владимировна¹, Шкляева Елена Викторовна¹,
Абашев Георгий Георгиевич^{1,2}*

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия;

²Институт технической химии Уральского отделения РАН, Пермь, Россия

Push-pull хромофоры представляют собой интенсивно исследуемый класс π -сопряженных систем, которые находят разнообразное применение в химии материалов. Соединения такой структуры возможно использовать в фотонике, солнечной энергетике, волоконно-оптических транзиттерах, оптических устройствах хранения данных, оптических триггерах и модуляторах [1-2]. Уникальные свойства *push-pull* хромофоров, такие как зависимость цвета, длительности и устойчивости излучения от строения, гиперполяризуемость, дипольный характер и необычные линейное и нелинейное оптическое поведение определяются, главным образом, степенью внутримолекулярного переноса заряда от донора электронов через π -линкер к акцептору электронов [3]. Электроноакцепторными фрагментами, которые вызывают наиболее эффективный внутримолекулярный перенос заряда, являются циано-группы, как группы с высокими электроноакцепторными свойствами; среди таких соединений – производные малоновой кислоты, например, малонодинитрил, циануксусная кислота, 2-(3-циано-4,5,5-триметил-5Н-фуран-2-илиден)малонитрил (ТСФ) и его модификации [4].

Одним из интересных производных 4Н-пиран-4-она, также являющимся электроноакцепторным фрагментом, вводимым в структуры *push-pull* хромофоров, является хелидоновая кислота **5** (схема 1). В.Я. Сосновскому и др. удалось впервые с хорошим выходом получить динитрил хелидоновой кислоты [5], который обладает ещё более ярко выраженными электроноакцепторными свойствами. Схема синтеза динитрила хелидоновой кислоты показана на схеме 1.

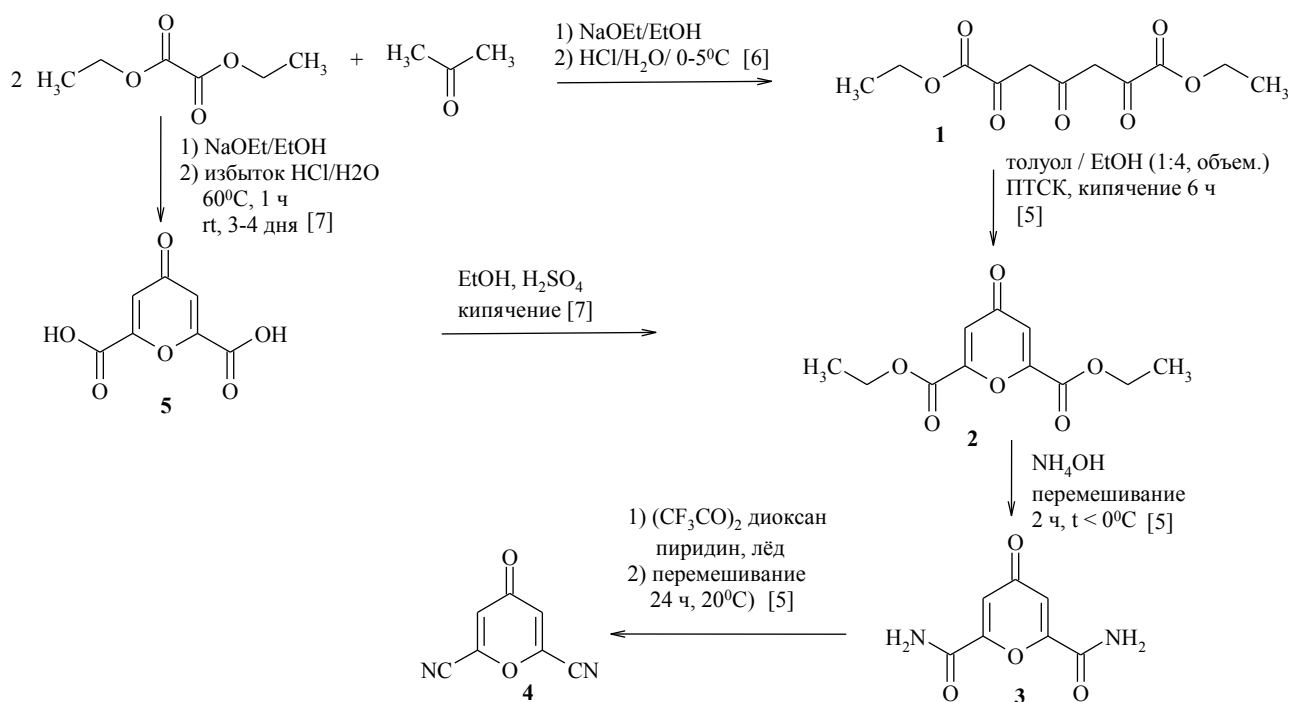


Схема 1.

Известно, что взаимодействие хелидоновой кислоты и её диэтилового эфира с соединениями, содержащими активные метиленовые группы, а также с соединениями, содержащими аминогруппы, может проходить как нуклеофильное присоединение по карбонильной группе (таких примеров не так много), так и с раскрытием цикла. В первой группе реакций участвует карбонильная группы, и остается остается пирановый цикл [7-8]. Во второй группе реакций также участвует карбонильная группа, но происходит раскрытие пиранового цикла, который превращается в бензольное кольцо, а карбонильная группа чаще всего превращается в гидроксильную группу [9]. В третьей группе превращений карбонильная группа не участвует в реакции, происходит раскрытие пиранового цикла с его последующим замыканием за счёт реакции с аминогруппой и последующим превращением в N-замещенный 1,4-дигидропиридиновый цикл [10-11]. Нами начато изучение взаимодействия диэтил хелидоната **2** и динитрила хелидоновой кислоты **4** с бензидином (схема 2).

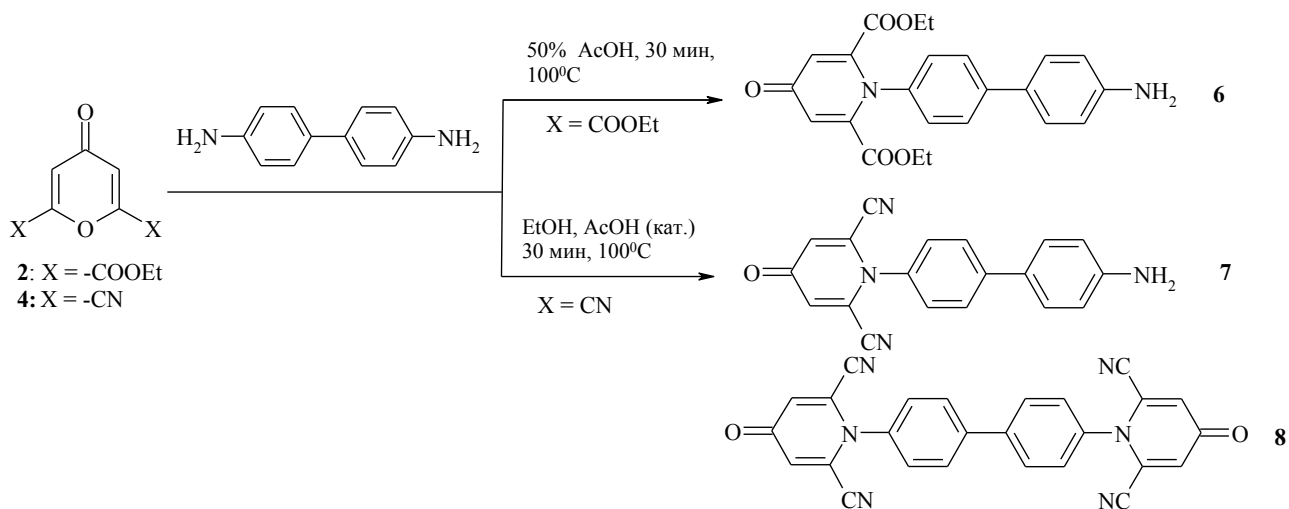


Схема 2

Найдено, что в обоих случаях происходит раскрытие пиранового цикла с последующим замыканием в 1,4-дигидропиридиновый цикл; в результате получены производные N-замещенной хелидамовой кислоты (4-оксо-4Н-дигидропиридин-2,6-дикарбоновой кислоты).

При использовании диэтилового эфира хелидоновой кислоты в реакции участвовала только одна аминогруппа бензидина. В результате нами выделен эфир – диэтил 1-(4'-аминодифенил-4-ил)-4-оксо-1,4-дигидропиридин-2,6-дикарбоксилат **6** в виде красно-оранжевого кристаллического вещества. При использовании динитрила хелидоновой кислоты нами выделены два вещества – продукт реакции по одной аминогруппе – 1-(4'-аминодифенил-4-ил)-4-оксо-1,4-дигидропиридин-2,6-дикарбонитрил **7** в виде твердого вещества красного цвета и продукт реакции по обеим аминогруппам бензидина в виде желтого кристаллического вещества – 1-[4-(2,6-дициано-4Н-пиридин-1-ил)дифенил-4-ил]-4-оксо-1,4-дигидропиридин-2,6-дикарбонитрил **8**. Структура синтезированных соединений подтверждена данными ИК-спектров и спектров ПМР.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Библиографический список

1. Forrest S.R., Thompson M.E. Introduction: organic electronics and optoelectronics // Chemical Reviews. – 2007. – Vol. 107 – P. 923-1386. [doi: 10.1021/cr0501590]
2. Miller R.D., Chandross E.A. Introduction: materials for electronics // Chemical Reviews. – 2010. – Vol. 110. – iss. 1. – P. 1-2. [10.1021/cr900384b]
3. Lee J.Y., Kim K.S., Mhin B. J. Intramolecular charge transfer of π -conjugated push-pull systems in terms of polarizability and electronegativity // Journal of Chemical Physics. – 2001. – Vol. 115. – P. 9484-9489. [doi: 10.1063/1.1413986]
4. Chen, E. J. Murphy, Broadband Optical Modulators Science, Technology, and Applications //CRC Press,2011, 223-257.
5. Obydenov D., Simbirtseva A.E., Piskin S.E., Sosnovskikh V.Y. 2,6-Dicyano-4-pyrone as a novel and multifarious building block for the synthesis of 2,6-bis(hetaryl)-4-pyrones and 2,6-bis(hetaryl)-4-pyridinols // ACS Omega. – 2020. – Vol. 5. – iss. 51. – P. 33406-33420. [10.1021/acsomega.0c05357]
6. Riegel E.R., Zwiilmeyer F. Chelidonic acid // Organic Syntheses. – 1937. – Vol. 17. – P. 40. [doi:10.15227/orgsyn.017.0040]
7. Rasheed O.K., McDouall J.J.W., Muryn C.A., Raftery J., Vitorica-Yrezabal I.J., Quayle P. The assembly of “S3N”-ligands decorated with an azo-dye as potential sensors for heavy metal ions // Dalton Transactions. – 2017. – Vol. 46. – P. 5229-5239. [doi:10.1039/C7DT00569E]
8. Eiden F., Peter P. Reaktionen mit Chelidonsäure III. Über Umsetzungen von Pyranyliden-carbonsäurederivaten mit Diaminen. 10. Mitt. über Untersuchungen an γ -Pyronen // Archiv der Pharmazie und Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft. – 1966. – Vol. 299. – iss. 2.- P. 139-146 [10.1002/ardp.19662990207]
9. Bedakar D.N., Kaushal R.P., Deshapande S.S. Reactivity of Carbonyl Group in γ -Pyrones and in γ -Pyridones // Journal of the Indian Chemical Society. – 1935. -Vol. 12. – P. 465-469.
10. Marshall L.J., Cable K.M., Botting N.P. The synthesis of substituted phenols from pyranone precursors // Tetrahedron. – 2009. – Vol. 65. – iss. 39. – P. 8165-8170. [10.1016/j.tet.2009.07.083]
11. Ettl V., Hebký J. On derivatives of pyrone, pyridone and pyridine I. Preparation of some N-phenyl- γ -pyridones // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. – 1950. – Vol. 15. – P. 639-652. [10.1135/cccc19500639]

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 5-АРИЛ-4-ТРИХЛОРАЦЕТИЛФУРАН-2,3-ДИОНОВ С *o*-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ

Зорин Михаил Юрьевич, Харитоновна Светлана Сергеевна, Лисовенко Наталья Юрьевна
Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Пермь, Россия

В литературе описаны реакции взаимодействия 4,5-дизамещенных фуран-2,3-дионов с ароматическими диаминами, которые приводят к образованию различных по химической структуре продуктов реакции [1, 2].

Нами с целью изучения химических свойств 5-арил-4-трихлорацетилфуран-2,3-дионов проведена реакция с *o*-фенилендиамином.

При взаимодействии 5-арил-4-трихлорацетилфуран-2,3-дионов с *o*-фенилендиамином в соотношении 1:1 в среде безводного хлороформа были выделены 4-арил-10а-(трихлорметил)-10,10а-дигидро-2*H*-бензо[*b*]фуоро[2,3-*e*][1,4]дiazепин-2,3(5*H*)-дионы **2a-e** и 3-(2-оксо-2-(арил)этилиден)-3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-оны **3a-e** (схема 1). Соединения **2a-e**, ранее не описанные в литературе, представляют собой оранжевые кристаллические вещества с высокими температурами плавления, хорошо растворимые в ДМСО, плохо растворимые в ацетонитриле и хлороформе, не растворимые в воде и алканах. Соединения **3a-e**, описанные в литературе, представляют собой желтые кристаллические вещества, хорошо растворимые в ДМСО, плохо растворимые в ацетонитриле и хлороформе, не растворимые в воде и алканах [3, 4]. Структура соединений **2a-e** и **3a-e** подтверждена данными ЯМР и ИК спектроскопии, а также данными РСА.

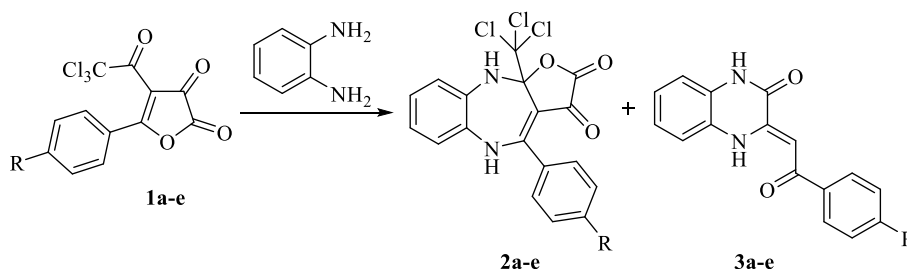


Схема 1. **1a-e**, **2a-e**, **3a-e**: R=H(**a**); R=Me(**b**); R=MeO(**c**); R=Cl(**d**); R=Br(**e**).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Yildirim I., Koca I. 4-(4-Methylbenzoyl)-5-(4-methylphenyl)furan-2,3-dione: Synthesis, Thermolysis and Reaction with Aromatic Amines and Diamines // Asian J. Chem. – 2004. – Vol. 16. – iss. 2. – P. 899-909.
2. Durmaz N., Onal Z., Altural B. Reactions of 4-Benzoyl-5-((*E*)-2-phenyl-1-ethenyl)-2,3-dihydro-2,3-furandione with Aromatic Aminonucleophiles // Asian J. Chem. – 2006. – V. 18.- iss. 2. – P. 1261-1266.
3. Mashevskaya I.V., Mokrushin I.G., Bozdyreva K.S., Maslivets A.N. Five-membered 2,3-Dioxoheterocycles: LXXIII. Synthesis and Thermolysis of 3-Acylpyrrolo[1,2-*a*]quinoxaline-1,2,4(5*H*)-triones // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2011. – Vol. 47. – №. 2. – P. 253-257. [doi: 10.1134/S1070428011020151]
4. Korin E., Cohen B., Bai Y.-X., Zeng C.-C., Becker J.Y. The effect of substituents on the response of 3,4-dihydro-3-(2-oxo-2-phenylethylidene)-quinoxalin-2(1*H*)-one derivatives toward binding of Cu²⁺ // Tetrahedron. – 2012. – Vol. 68. -P. 7450-7455. [doi: 10.1016/j.tet.2012.06.071]

ИССЛЕДОВАНИЕ СООБЩЕСТВ МИКРОМИЦЕТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР, ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ИХ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ

Имайкина Регина Римовна, Баландина Светлана Юрьевна, Лисовенко Наталья Юрьевна
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия.

Грибы представляют собой разнообразную группу эукариотических организмов, ответственных за большинство болезней растений, а также за некоторые заболевания человека. Грибки также являются значительными микроорганизмами, приводящими к порче пищи; кроме того, они могут быть вредны для человека из-за производства микотоксинов. Эти метаболиты могут оказывать мутагенное, тератогенное или канцерогенное действие как на человека, так и на животных. Микотоксины могут встречаться в различных сельскохозяйственных продуктах, попадая в пищевую цепочку при выращивании, сборе урожая, транспортировке и хранении [1].

Объектом исследования стали образцы зерновых культур трех видов, трех сортов: ячмень, пшеница и овес, которые были использованы для выявления наиболее интересных нас родов плесневых грибов таких как, *Alternaria*, *Fusarium* и *Helminthosporium*.

На первом этапе был использован метод определения количества плесневых грибов, согласно ГОСТ 26972-86. Метод основан на высеве разведений определенного количества продукта [2].

Из полученных разведений 10^{-1} , 10^{-2} и 10^{-3} зерновых культур по 1мл высевали на стерильные чашки Петри для каждого разведения, заливали питательной средой Чапека-Докса и выдерживали в термостате при $t=25\pm 1^\circ\text{C}$ в течение 5 суток. После чего подсчитывали количество выросших микроорганизмов (плесневых грибов) [3].

Таблица

Количественные показатели по плесневым грибам

N п/п	Наименование	Сорт	Суммарное КОЕ плесневых грибов, КОЕ/мл * 10^3
1	Ячмень	Родник прикамья	0,4
		Любояр	83
		Крауф	15
2	Яровая пшеница	Каменка	14
		Награда	2
		Пам. Коновалова	0,1
3	Овес	Блиц	14
		Стайер	22
		Битюг	31

Определение и идентификация плесневых грибов проводили при помощи микроскопа «Микромед» с цифровой камерой TourCam программным обеспечением TourView 51, при увеличении $\times 40$, с использованием общепринятых атласов и определителей.

В результате чего в большинстве изученных образцов были обнаружены и идентифицированы грибы родов *Alternaria*, *Fusarium* и *Helminthosporium*. Наиболее загрязненными оказались такие виды зерновых культур, как Ячмень Любояр, Овес Витюг и Овес Стайер.

Параллельно ведется работа по синтезу ряда соединений, которые ранее проявили выраженное фунгицидное действие.

Таким образом, в дальнейшем синтезированные соединения будут использованы в скрининге для поиска обеззараживающего действия в отношении идентифицированных микромицетов, выделенных с поверхности зерновых культур.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Gwiazdowska D., Czaczyk K., Filipiak M., Gwiazdowski R. Effects of Propionibacterium on the growth and mycotoxin production by some species of Fusarium and Alternaria //Polish Journal of Microbiology. – 2008. – V. 57. – №. 3. – p. 205-212.
2. ГОСТ 26972-86. Методы микробиологического анализа. Подготовка к анализу. М., 1994, 4 с.
3. ГОСТ 51278-99. Зерновые, бобовые и продукты их переработки. Определение количества бактерий, дрожжевых и плесневых грибов. М., 1999, 7 с.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЗАПАСОВ ПЛОДОВ РЯБИНЫ, АРОНИИ, ШИПОВНИКА, БОЯРЫШНИКА, ПРОИЗРАСТАЮЩИХ В ПЕРМСКОМ КРАЕ

Касимова Алина Альбертовна, Плешакова Софья Юрьевна, Касьянов Захар Вячеславович.
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Современные условия диктуют нам необходимость лучше и эффективнее использовать внутренние ресурсы страны, которая имеет огромные природные запасы. Огромный, еще до конца неизученный потенциал имеют плодовые растения семейства Розоцветные (Rosaceae), в частности, арония, рябина, боярышник и шиповник.

Рябина обыкновенная (*Sorbus aucuparia* L.) – листопадное дерево, широко распространена в большей части Европы и ценится за свои питательные и лечебные свойства. Плоды рябины являются богатым источником витаминов, полисахаридов, органических кислот и минералов, а их высокая питательная ценность подтверждена документально [1]. Они также являются источником пищевых полифенолов, которые часто связывают с профилактикой болезней цивилизации [2]. Кроме того, плоды рябины обыкновенной также являются традиционным растительным лекарственным средством, используемым преимущественно для лечения сахарного диабета и профилактики его сердечно-сосудистых осложнений [3].

Рябина обыкновенная растет в подлеске хвойных и смешанных лесов, по лесным опушкам, на вырубках, в зарослях кустарников, возле водоемов; реже встречается на скалистых или каменистых склонах. Распространена почти по всей Европейской части России. По данным «Атласа ареалов и ресурсов СССР» в Пермском крае можно заготовить до 5 т воздушно-сухих плодов рябины, что составляет лишь небольшую часть от запасов [4].

Арония черноплодная или а. Мичурина (*Aronia melanocarpa* Elliott syn. *A. mitschurinii* A.K.Skvortsov & Maitul) – листопадный кустарник с раскидистой кроной, естественный ареал которого находится на востоке Северной Америки, где она растет преимущественно на болотах, по берегам ручейков и озер. В России появилась в начале XX в., широко распространилась в Европейской части, на Урале, в Сибири, Алтайском крае [5].

Арония черноплодная популярна как декоративное и пищевое растение, устойчива к любым климатическим условиям, неприхотлива, между тем культура обладает ценными свойствами. Плоды содержат витаминный комплекс, включающий в себя витамины С, К1, В1, В2, В6, вещества с Р-витаминной активностью, а также органические кислоты, минералы [5]. Значительный интерес представляют флавоноиды, преобладающие в составе плодов, для профилактики и лечения инсультов, ишемических болезней [6].

Боярышник кроваво-красный (*Crataegus sanguinea* Pall.) – высокий кустарник, реже небольшое дерево, высотой 1-4 (до 6) м, со стволом диаметром до 10 см, покрытым тёмно-бурой или буро-серой корой. Евро-сибирский тип ареала, его протяжённость с запада на

восток превышает 5000 км, в Россия это восток европейской части, Западная Сибирь, Восточная Сибирь, Забайкалье [4]. В Пермском крае встречается в диком виде [7], а также прекрасно культивируется [8]

Боярышник хорошо известен широким спектром фармакологического действия: антиоксидантным, умеренно седативным и кардиотоническим. В первую очередь, наибольшую ценность в химическом составе представляют полифенолы, которые благотворно влияют на сердечно-сосудистую систему, препараты на основе боярышника используют для профилактики и лечения артериальной гипертензии, аритмии, ишемической болезни сердца и др [9]. Данные препараты пользуются высоким спросом.

Шиповник майский (*Rosa majalis* Herrm.) и ш. иглистый (*R. Acicularis* Lindl.) – листопадные кустарники высотой до 2 м. Широко распространены на территории европейской части России, в Сибири, в Казахстане, в Прибайкалье и на Алтае. Кустарник растет на опушках, вырубках и полянах, лугах и оврагах, пойменных лесах. Встречается как одиночно, так и в составе зарослей. В Пермском крае возможна заготовка в промышленных масштабах, только к Коми-Пермяцком округе можно заготовить до 6 т плодов [10]. Ресурсы шиповника используются в недостаточном объеме.

Плоды шиповника – ценный источник витамина С, препараты на их основе обладают антиоксидантным и укрепляющим свойствами, используют для профилактики дефицита, что особенно актуально для людей, проживающих на территории с резко континентальным климатом. Также шиповник оказывает противовоспалительное действие за счет содержащихся в плодах флавоноидов [11].

Для эффективного использования препаратов, созданных на основе растительных ресурсов, в том числе перечисленных выше, необходим поиск наиболее эффективных способов экстрагирования, а также разработка методик стандартизации полученных экстрактов, что является предметом наших дальнейших исследований.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Zlobin, A.A., Martinson, E.A., Litvinets, S.G. et al. Pectin polysaccharides of rowan *Sorbus aucuparia* L. // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. 2012. Vol. 38, P. 702–706. <https://doi.org/10.1134/S1068162012070242>.
2. Tangney, C.C., Rasmussen, H.E. Polyphenols, Inflammation, and Cardiovascular Disease // *Current Atherosclerosis Reports*. 2013. Vol. 15, article 324. <https://doi.org/10.1007/s11883-013-0324-x>.
3. Shikov A.N., Pozharitskaya O.N., Makarov V.G. et al. Medicinal plants of the Russian Pharmacopoeia; their history and applications // *Journal of Ethnopharmacology*. 2014 Vol. 154, iss. 3. P. 481-536. doi: 10.1016/j.jep.2014.04.007.
4. Атлас ареалов и ресурсов лекарственных растений СССР. М.: Медицина, 1980. 340 с.
5. Сарапкльчева С.Е., Чулкова В.В. Витаминный комплекс аронии черноплодной (*Aronia melanocarpa* (Michx.) Elliott.) // *Аграрное образование и наука*. 2020. № 4. Режим доступа : <https://cyberleninka.ru/article/n/vitaminnyy-kompleks-aronii-chernoplodnoy-ar-niamelanoc-rpamichx-elliott> (дата обращения: 24.05.2022).
6. Евтерева К.Е., Агафонова С.В. Сублимированные плоды *Aronia melanocarpa* и *Sorbus aucuparia* как источники натуральных гипотензивных и кардиопротекторных компонентов // *Вестник молодежной науки*. 2020. № 4. DOI:10.46845/2541-8254-2020-2(24)-7-7
7. Белоногова В.Д., Яковлев А.Б., Турышев А.Ю. и др. Мониторинг дикорастущих лекарственных растений Карагайского района Пермской области // *Человек и лекарство: тез. докл. XIII Рос. нац. конгр., Москва, 2006 год*. М, 2006. С. 787.
8. Боярышник, саженцы лиственных деревьев / *Дачник [Электронный ресурс]* Режим доступа : <http://dachnik-perm.ru/boaryshnik/> (дата обращения: 25.05.2022).

9. Valeeva A.R., Makarova N.V., Valiulina D.F. Optimisation of conditions for extracting bioactive compounds exhibiting antioxidant properties from hawthorn fruit (*Crataegus*). *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* [Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology]. 2019. Vol. 9, №. 2. P. 239–249. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2019-9-2-239-249
10. Касьянов З.В., Турышев А.Ю., Белоногова В.Д., Олешко Г.И. Рапасы плодов шиповника в коми-пермяцком округе пермского края // *Современные проблемы науки и образования*. 2012. № 1.; Режим доступа: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=5436> (дата обращения: 24.05.2022).
11. Egorova I.N., Maltseva E.M., Bolshakov V.V., Biologically active compounds content assessment in cinnamon rose (*Rosa Majalis* Herrm.) fruits from the Kuzbass flora // *Medical & pharmaceutical journal "Pulse"*. 2021. Vol. 23. №5. P. 47-51. doi: 10.26787/nudha-2686-6838-2021-23-5-47-51/

ПРОТИВОМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 6-АРИЛ-5-ТРИХЛОРАЦЕТИЛДИОКСИН-4-ОНОВ

Кострицкая Анна Павловна, Баландина Светлана Юрьевна, Лисовенко Наталья Юрьевна.
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

С каждым годом резистентность микроорганизмов к антимикробным препаратам возрастает. В 2020 году в Российской Федерации зарегистрировано 37 млн 507 тыс. 161 случай инфекционных и паразитарных заболеваний, что на 13 % выше суммы заболеваний по данным 2019 года (33 млн 086 тыс. 203 случая). Ежегодно резистентными штаммами инфицируются около 2 млн человек. По прогнозам к 2050г в мире смертность от инфекционных заболеваний, не поддающихся антибиотикотерапии, составит 10 млн человек в год [1,2]. Поэтому поиск новых и эффективных противомикробных лекарственных препаратов одна из актуальных задач современной науки.

Ранее нами было показано, что продукты термолитических превращений 5-замещенных 4-трихлорацетилфуран-2,3-дионон обладают выраженной противомикробной активностью [3].

С целью расширения данного ряда соединений и анализа зависимости структура-активность, нами в результате термолитиза 5-(4-галогенфенил)-4-трихлорацетилфуран-2,3-дионон **1a,b** в присутствии ароматических альдегидов или циклических кетонс были получены 2-замещенные 6-арил-5-трихлорацетилдиоксин-4-оны **2a-l** (схема 1).

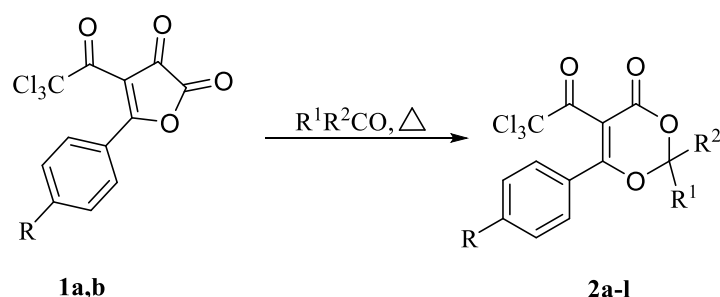


Схема 1. 1: R=Cl (**a**), Br (**b**). **2:** R=Cl, R¹=C₆H₅, R²=H (**a**); R=Cl, R¹=4-BrC₆H₄, R²=H (**b**); R=Cl, R¹=4-NO₂C₆H₄, R²=H (**c**); R=Cl, R¹+R²=(CH₂)₄ (**d**); R=Cl, R¹+R²=(CH₂)₅ (**e**); R=Cl, R¹+R²=2-Ad (**f**); R=Br, R¹=C₆H₅, R²=H (**g**); R=Br, R¹=4-BrC₆H₄, R²=H (**h**); R=Br, R¹=4-NO₂C₆H₄, R²=H (**i**); R=Br, R¹+R²=(CH₂)₄ (**j**); R=Br, R¹+R²=(CH₂)₅ (**k**); R=Br, R¹+R²=2-Ad (**l**);

Полученные соединения **2a-1** были исследованы на противомикробную активность методом двухкратных серийных разведений на 2-ух музейных условно-патогенных штаммах микроорганизмов *S. aureus* и *E. coli*. Окончательный результат фиксировался на 7 сутки и оценивался по минимальной действующей концентрации.

Было установлено, что большинство полученных соединений обладают значительным бактериостатическим и бактерицидным действием в отношении *S. aureus*. Проведя анализ зависимости антимикробная активность-структура для соединений **2**, было выявлено, что продукты реакции с арильными заместителями во 2 положении диоксинонового цикла проявляют лучшую антибактериальную активность, чем продукты реакции, имеющие спирозамещение в том же положении. Было отмечено, что некоторые из них демонстрируют умеренное противомикробное действие в отношении *E. coli*. В ходе исследования также было выявлено, что характер заместителя фенильного кольца в 6 положении соединений **2** не оказывает никакого влияния на биологическую активность.

Таким образом, в данной работе мы показали простой метод синтеза 2-замещенных 6-арил-5-трихлорацетилдиоксин-4-онов, которые проявляют противомикробную активность.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта «Разработка технологий получения новых продуктов органического синтеза, обладающих противомикробной активностью» (НОЦ «Рациональное недропользование»).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Государственный доклад "О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Российской Федерации в 2020 году" // Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека URL: https://www.rospotrebnadzor.ru/documents/details.php?ELEMENT_ID=18266 (дата обращения: 15.05.2022).- Текст: электронный.
2. Ефименко Т. А., Терехова Л. П., Ефременкова О. В. Современное состояние проблемы антибиотикорезистентности патогенных бактерий // Антибиотики и химиотерапия. – 2019. – Т. 64. – №. 5-6. – С. 64-68. [doi: 10.24411/0235-2990-2019-10033]
3. Lisovenko N. Yu., Byvaltseva D.A., Dmitriev M.V. Thermolysis of 5-substituted 4-(trichloroacetyl)-2,3-furandione in the presence of cyclic ketones // «Advances in synthesis and complexing», Peoples' Friendship University of Russia – Moscow, 2017, p. 161.

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ДВУХСЛОЙНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО КОНДЕНСАТОРА С УВЕЛИЧЕННЫМ РАБОЧИМ НАПРЯЖЕНИЕМ И РАСШИРЕННЫМ ТЕМПЕРАТУРНЫМ ИНТЕРВАЛОМ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Кочетов Иван Иванович, Маслоченко Иван Александрович,

Стаханова Светлана Владленовна

Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС»,
Ленинский пр-т., 4, Москва, 119049.

Суперконденсатор (СК) – это электрохимическое устройство, способное накапливать заряд. Конструкция суперконденсатора представляет собой систему, состоящую из двух параллельно расположенных электродов, которые разделены между собой сепаратором и погружены в раствор электролита. Принцип работы суперконденсатора основан на образовании двойного электрического слоя – слоя ионов (катионов и анионов), образующийся

на поверхности границы раздела электрод – электролит, в результате адсорбции ионов из раствора электролита при подаче на электроды разности потенциалов.

Двумя основными направлениями в разработке суперконденсаторов являются изготовление электродов с нужной удельной площадью поверхности и подбор оптимальных электролитов. Электроды СК выполнены из высокопористых материалов с большой площадью поверхности, как правило из активированных углеродных материалов, что в свою очередь дает резкое увеличение ёмкости по сравнению с обычными конденсаторами. В качестве электролитов чаще всего выступают органические или, как их еще называют, неводные электролиты, поскольку они обладают большим электрохимическим окном, предельным напряжением электролита при котором он не разрушается (около 2.7 В), по сравнению с водными, электрохимическое окно которых составляет примерно 1.23 В. Большое значение электрохимического окна электролита суперконденсатора влечёт за собой повышение его мощности и энергии, что несомненно является плюсом. Стоит отметить, что электролиты, используемые в СК, также влияют на их температурный диапазон функционирования, поскольку, если электролит замерзает или кипит, то суперконденсатор выходит из строя.

Цель настоящей работы заключалась в создании многокомпонентного неводного электролита, обеспечивающего стабильную работу суперконденсатора при большем номинальном напряжении, а также расширение его температурного диапазона функционирования.

Органические электролиты для суперконденсаторов имеют 3 составляющие: растворитель, соль-ионоген и, как правило, соразтворитель, который позволяет улучшить свойства электролита в зависимости от условий эксплуатации.

В качестве растворителя для электролита был использован ацетонитрил, который широко используется в суперконденсаторах, работающих при температурах от -40°C до $+60^{\circ}\text{C}$.

В качестве ионогена в данной работе была использована соль диметилпирролидиния тетрафторбората (DMP-BF₄). Данная соль имеет хорошую растворимость в ацетонитриле (4.17 М).

Расширение температурного диапазона работы электролита и, соответственно, суперконденсатора, было достигнуто за счет использования особого соразтворителя из класса простых эфиров. Данный соразтворитель обладает широким интервалом существования жидкой фазы (температура кристаллизации равна -138°C , температура кипения $+106^{\circ}\text{C}$). Кроме того, данный соразтворитель обладает относительно низкой вязкостью (0,55 мПа*с), в связи с чем будут сохраняться высокие электрохимические свойства электролита и суперконденсатора на его основе.

Испытания ячеек суперконденсатора проводились при помощи методов гальваностатического заряда-разряда в диапазоне напряжений от 1.35 до 2.7 В. Ячейки прошли 10000 циклов, при этом их емкость упала лишь на 8 – 12 %.

Для определения стабильности работы СК с разработанным электролитом использовали метод циклической вольтамперометрии (ЦВА). Исследование показало, что все компоненты электролита электрохимически стабильны; фарадеевских реакций на поверхности электродов не наблюдается, а также, данный метод показал увеличение номинального рабочего напряжения СК до 3.25 В.

Таким образом, в результате данной работы был получен электролит, который способен обеспечить стабильную работоспособность СК в диапазоне температур от -65°C до $+70^{\circ}\text{C}$, а также удалось повысить номинальное рабочее напряжение СК до 3.25 В.

Библиографический список

1. Lokhande C.D., Dubal D.P. Metal oxide thin film based supercapacitors // Current Applied Physics. – 2010. – V. 11.
2. Wu N.L., Kuo S.L., Lee M.N. // J. Power Sources.– 2002.– V. 104. – P. 62.

3. Comparative studies of nickel oxide films on different substrates for electrochemical supercapacitors/Wu M., Gao J., Zhang S. e.a. // J. Power Sources.– 2006.– V. 159. – P. 365 – 369.
4. Solid-State Lett/Xi Y.Y., Li D., Xie M.H. e.a. // J. Electrochem. Soc. – 2008.– V. 69. – № 56.
5. Тамм И.Е. Основы теории электричества. Учебное пособие для вузов – М.: ФИЗМАЛИТ, 2003.
6. Conway B.E., Birss V., Wojtowicz J. The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors // J. Power Sources – 1997. – V. 66.
7. Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F., // J. Power Sources. – 2006 – V. 157. – P. 11.
8. Zheng J.P., Cygan P.J., Jow T.R., // J. Electrochem. Soc. – 1995.– V. 145. – P. 2699.
9. Haas O., Cairns E.J Annual Reports Section “C” // Physical Chemistry. – 1999.– V. 95. – P. 163-198.
10. Andrieu X. Energy Storage System Electron // New Trends Electrochem – 2000.– V. 1. – P. 521.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3,3'-(1, 3- и 1,4-ФЕНИЛЕН)БИС(1-АРИЛПРОП-2-ЕН-1-ОНОВ) С МЕТИЛ-1-БРОМЦИКЛОАЛКАНКАРБОКСИЛАТАМИ И ЦИНКОМ

*Кусакина Елена Витальевна, Максимов Марк Леонидович,
Байбародских Даниил Владимирович, Никифорова Елена Александровна*
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Реактивы Реформатского взаимодействуют с α,β -непредельными карбонильными соединениями с образованием продуктов 1,2-присоединения в случае стерически не загруженных субстратов [1, 2]. В случае же наличия стерических затруднений, как например для 1,3-диарилпроп-2-ен-1-онов (халконов) происходит 1,4 присоединение, причем первоначальные продукты присоединения подвергаются внутримолекулярной циклизации с образованием замещенных 3,4-дигидропиран-2-онов [3], карбоциклические реактивы Реформатского образуют, в свою очередь, производные спиро-3,4-дигидропиран-2-онов, обладающие анальгетической активностью [4–6], аналогично происходит взаимодействие и с другими α,β -непредельными карбонильными соединениями, причем полученные продукты также обладают анальгетической активностью [7, 8].

С целью получения новых потенциально биологически активных соединений нами было изучено взаимодействие реактивов Реформатского (**1a**, **b**), полученных из метил-1-бромциклоалканкарбоксилатов и цинка, с халконами на основе терефталевого и изофталевого альдегидов (**2**, **3**).

Было установлено, что происходит присоединение к 3,3'-(1,3-фенилен)бис(1-(арил)проп-2-ен-1-онами) **2** и 3,3'-(1,4-фенилен)бис(1-(арил)проп-2-ен-1-онами) **3** двух молекул реактива Реформатского (**1a**, **b**), а образующиеся продукты присоединения **Int1–4** подвергаются внутримолекулярной циклизации с образованием продуктов **4–7** (схема 1).

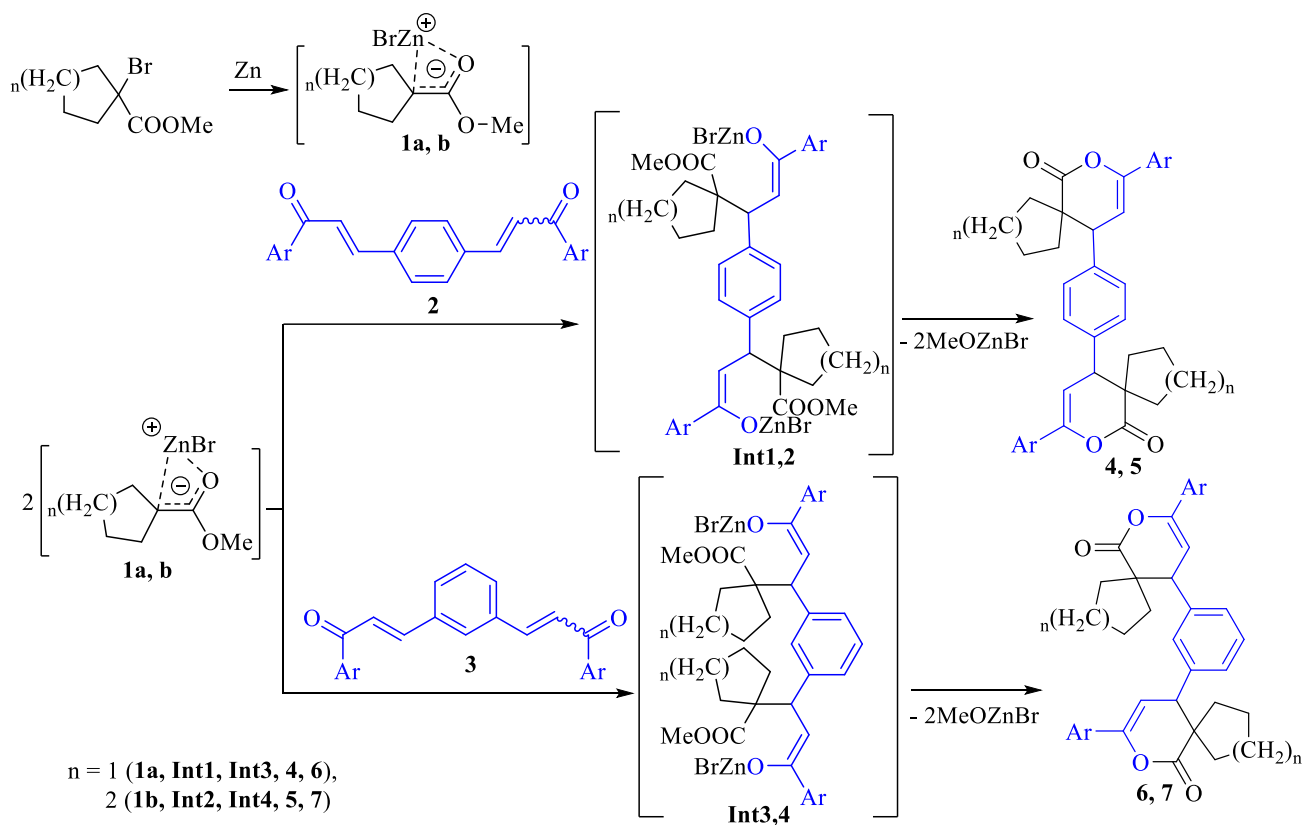


Схема 3. Взаимодействие халконов на основе терефталевого и изофталевого альдегидов с метил 1-бромциклоалканкарбоксилатами и цинком

Структура полученных соединений **4–7** установлена на основании данных спектроскопии ИК и ЯМР ^1H . В ИК-спектрах соединений **4–7** присутствуют полосы поглощения лактонных карбонильных групп в области $1760\text{--}1730\text{ см}^{-1}$, и двойных углерод-углеродных связей лактонных циклов в области $1673\text{--}1657\text{ см}^{-1}$, соответственно. В спектрах ЯМР ^1H этих соединений присутствуют характеристические дублеты протонов лактонных циклов при атомах углерода C^5 с химическими сдвигами $3.30\text{--}3.55$ м.д. и C^4 с химическими сдвигами $5.78\text{--}5.73$ м.д., соответственно, а интегральная интенсивность мультиплетов, принадлежащих протонам циклоалкановых фрагментов соответствует 16 протонам для продуктов **4, 6** и 20 – для продуктов **5, 7**.

Для однозначного установления структуры полученных продуктов был проведен рентгеноструктурный анализ монокристалла одного из полученных соединений **5** (рис. 1).

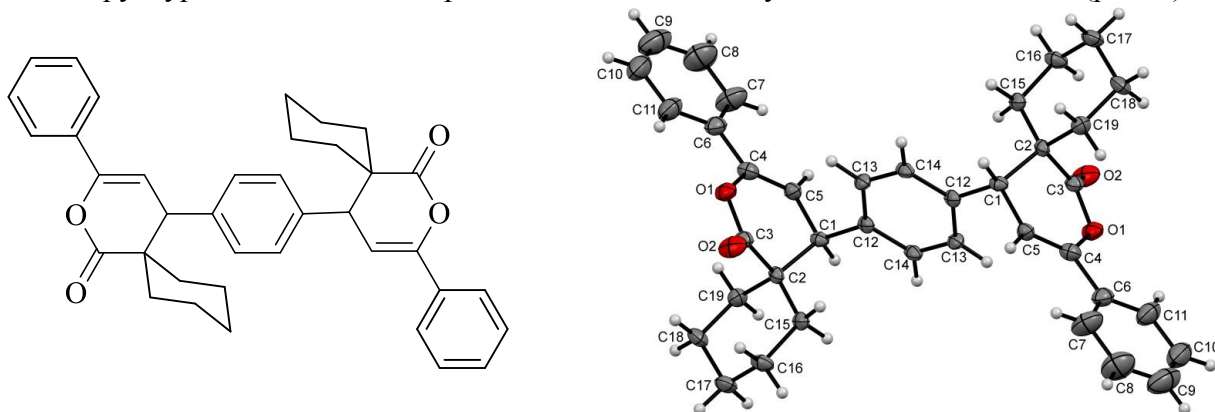


Рис. 1. Структура 5,5'-(1,4-фенилен)бис(3-фенил-2-оксапиро[5.5]ундец-3-ен-1-она) по данным рентгеноструктурного анализа

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Bloodworth A.J. A Short Synthesis of Naturally Occurring and Other Analogues of Plakinic Acids that Contain the 1,2-Dioxolane Group / Bloodworth A.J., Bothwell B.D., Collins A.N., Maidwell N.L. – Текст: электронный // Tetrahedron Letters. – 1996. – Vol. 37. – P. 1885–1888. – DOI: 10.1016/0040-4039(96)00143-8
2. Sato A. Mevalonolactone Derivatives as Inhibitors of 3-Hydroxy-3-methylglutaryl Coenzyme A Reductase / Sato A., Ogiso A., Noguchi H., Mitsui S., Kaneko I., Shimada Y. – Текст: электронный // Chem. Pharm. Bull. – 1980. – Vol. 28(5). – P. 1509–1525. – DOI: 10.1248/cpb.28.1509
3. Kohler E. P. The reaction between unsaturated compounds and organic zinc compounds / Kohler E. P., Heritage G. L., Macleod A. L. – Текст: непосредственный // American chemical journal. – 1911. – Vol. 46. – P. 217–236.
4. Кириллов Н.Ф. Взаимодействие замещенных халконов с метиловыми эфирами 1-бромциклоалканкарбоновых кислот и цинком / Кириллов Н.Ф., Гаврилов А.Г. – Текст: электронный // Журнал общей химии. – 2008. – № 78(7). – С. 1189–1191. – DOI: 10.1134/S1070363208070244
5. Кириллов Н.Ф. Взаимодействие реактива Реформатского, полученного из метилового эфира 1-бромциклогексанкарбоновой кислоты и цинка, с замещенными халконами / Кириллов Н.Ф., Гаврилов А.Г. – Текст: электронный // Журнал органической химии. – 2008. – № 44(7). – С. 975–976. – DOI: 10.1134/S1070428008070051
6. Кириллов Н.Ф. Синтез и анальгетическая активность 3,5-диарил-2оксаспиро[5.6]додец-3-ен-1онов / Кириллов Н.Ф., Махмудов Р.Р., Гаврилов А.Г., Марданова Л.Г., Вахрин М.И. – Текст: электронный // Химико-фармацевтический журнал. – 2013. – № 47. – С. 41–42. – DOI: 10.1007/s11094-013-0892-7
7. Кириллов Н.Ф. Взаимодействие метил 1-бромциклопентан- и метил 1-бромциклогексанкарбоксилатов с цинком и 2-арилметилениндан-1,3-дионами / Кириллов Н.Ф., Никифорова Е.А. – Текст: электронный // Журнал органической химии. – 2014. – № 50 (6). – С. 804-807. – DOI: 10.1134/S1070428014060049
8. Кириллов Н.Ф. Взаимодействие алициклических реактивов Реформатского с 2-арилметил-1,3-дифенилпропан-1,3-дионами / Кириллов Н.Ф., Никифорова Е.А., Вахрин М.И. – Текст: электронный // Журнал общей химии. – 2011. – № 81(6). – С. 1050–1052. – DOI: 10.1134/S1070363211060302

СИНТЕЗ НОВЫХ ЭФФЕКТИВНЫХ ИНГИБИТОРОВ ПРОДУЦЕНТОВ (p)ppGpp

Лесницер Юрий Константинович, Васильева Анастасия Юрьевна,

Рубцов Александр Евгеньевич

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Туберкулез — это инфекционное заболевание, которое является основной причиной ухудшения здоровья и одной из основных причин смерти во всем мире. До пандемии коронавируса (COVID-19) туберкулез был ведущей причиной смерти от одного инфекционного агента, стоящего выше ВИЧ/СПИДа[1]. По данным доклада Федерального центра мониторинга противодействия распространению туберкулеза в РФ «Эпидемическая ситуация по туберкулезу в Российской Федерации: Основные показатели по туберкулезу за 2019 год» в России 13% заболевших имели туберкулез с множественной лекарственной устойчивостью. Антибактериальная резистентность остается глобальной проблемой здравоохранения. Борьба с резистентными формами бактериальных инфекций на протяжении веков продолжает оставаться нерешенной проблемой для человечества. Бактериальная

персистенция, способность патогенных видов микроорганизмов к длительному выживанию (переживанию) в организме хозяина, в сочетании с образованием биопленки напрямую связана с неэффективностью лечения туберкулеза антибиотиками. Ранее нами было доказано, что 4-(4,7-диметил-1,2,3,4-тетрагидронафталин-1-ил)пентановая кислота (DMNP), синтетический аналог дитерпена, как ведущее соединение, способно подавлять стойкость и разрушает биопленки *Mycobacterium smegmatis*. DMNP нацелен на структурные сайты, общие для RelMsm, RelZ и, предположительно, некоторых других пока не идентифицированных продуцентов (p)ppGpp [2] (Схема 1)

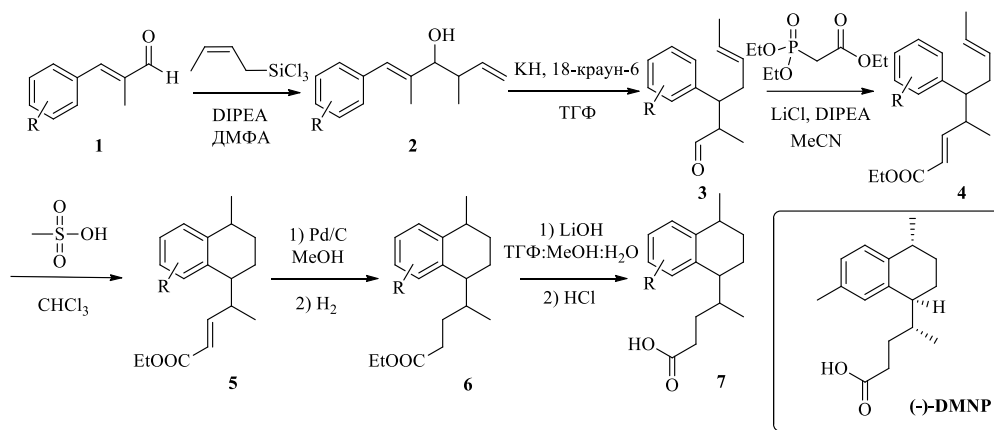


Схема 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-73-10156).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Global tuberculosis report 2021. Geneva: World Health Organization; 2021. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO.
2. Tkachenko et al. A synthetic diterpene analogue inhibits mycobacterial persistence and biofilm formation by targeting (p)ppGpp synthetases // Cell Chemical Biology. -2021. -Vol. 28. -iss. 4. – P 1420-1432. [doi:10.1016/j.chembiol.2021.01.01]

ГУАНИДИНСОДЕРЖАЩИЕ СОПОЛИМЕРЫ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ БИОЦИДНЫЕ АГЕНТЫ

Мальцев Александр Александрович¹, Горбунова Марина Николаевна²

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия
«ИТХ УрО РАН», Пермь, Россия

Широкое распространение устойчивых штаммов возбудителей различных инфекций ко многим антибиотикам является проблемой для осуществления эффективной антибиотикотерапии. Учитывая быструю адаптацию микроорганизмов, существует постоянная необходимость поиска новых биоцидных препаратов.

Особое внимание при решении этой задачи представляют биоциды, являющиеся катионными полиэлектролитами, которые способны повышать транспорт антимикробного вещества в клетку. В связи с этим представляют интерес полифункциональные сополимеры, полученные радикальной сополимеризацией 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний

хлорида с акриловой кислотой. Установлено, что гуанидиниевая соль сополимеризуется с акриловой кислотой с образованием сополимеров, характеризующихся статистическим распределением сомономерных звеньев в макромолекуле. При сополимеризации акриловая кислота более активна, и независимо от состава исходной мономерной смеси сополимеры обогащены звеньями акрилового мономера.

Методами ЯМР и электронной спектроскопии установлено, что в реакцию сополимеризации 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорид вступает с участием обеих двойных связей с образованием пирролидиниевых структур (рис. 1).

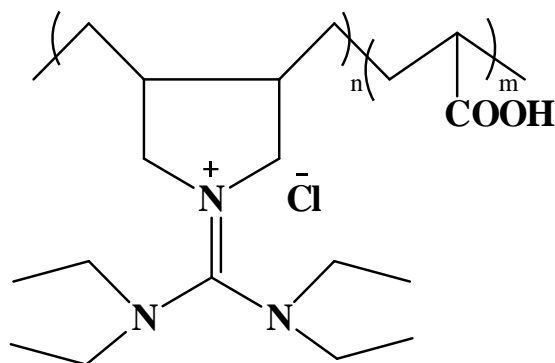


Рис. 1

Известно, что присутствие в макроцепи гуанидиновой группы придает полимерам высокую биоцидную активность [1], что позволяет использовать их в качестве антибактериальных препаратов. Исследование противомикробной активности показало, что сополимер ингибирует рост *St. aureus* при концентрации 31.2 мкг/мл, а *E. coli* – в концентрации 125.0 мкг/мл. Гибель дрожжеподобного грибка *Candida albicans* отмечена при концентрации 31.2 мкг/мл, *Salmonella spp.* – в концентрации 125.0 мкг/мл, *Bacillus proteus* и споры *Bacillus anthracoides* – при концентрации 250.0 мкг/мл.

Представленные данные свидетельствуют, что полученные сополимеры обладают высоким антимикробным действием по отношению к ряду бактерий, а также к дрожжеподобным грибкам и спороносным культурам и могут найти применение в качестве бактерицидного и дезинфицирующего средства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края (проект № 19-43-590019). Авторы благодарят Центр коллективного пользования ПФИЦ УрО РАН «Исследование материалов и вещества» за спектральные и аналитические исследования.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Химическая энциклопедия, под. ред. И.Л. Кнунянца. Москва; Советская энциклопедия, 1988. – Т. 1. – 617 с. – Текст: непосредственный.

СИНТЕЗ 1-БЕНЗОИЛАМИНОСПИРОАЗЕТИДИН-2-ОНОВ РЕАКЦИЕЙ РЕФОРМАТСКОГО МЕТИЛ 1-БРОМЦИКЛОГЕКСАНКАРБОКСИЛАТОВ С ЦИНКОМ И БЕНЗОИЛГИДРАЗОНАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ

*Мальцева Елена Эритаэровна, Байбародских Даниил Владимирович,
Никифорова Елена Александровна*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Известно, что реактивы Реформатского, присоединяясь к двойным углерод-азотным связям азометинов, образуют β -аминоэфиры или, в случае циклизации первоначальных продуктов присоединения, азетидин-2-оны (β -лактамы). Алициклические реактивы Реформатского образуют исключительно спироазетидин-2-оны [1]. В свою очередь, реактивы Реформатского **1b, c** присоединяются к двойным связям азинов ароматических альдегидов **2** с образованием соответствующих бис(спироазетидинонов) **4** (схема 1) [2, 3].

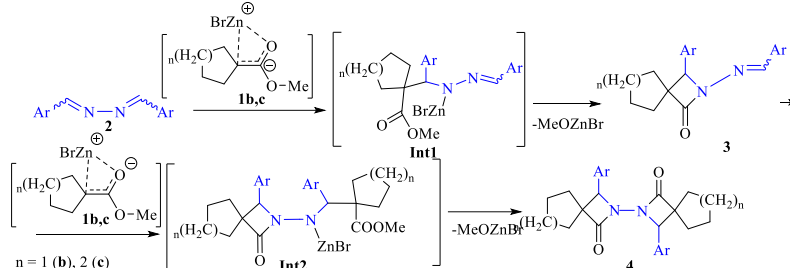


Схема 1. Взаимодействие азинов ароматических альдегидов с метил 1-бромциклоалканкарбоксилатами и цинком

Ступенчатое протекание реакции доказано образованием продуктов **3** после проведения реакции при соотношении азин (**2**) : реактив Реформатского (**1**) 1:1.

В то же время, взаимодействие арилиминов арилглиокселей **5** с реактивом Реформатского **1a** приводит к соединениям **6**, не содержащим спиро- β -лактамный фрагмент (схема 2) [4].

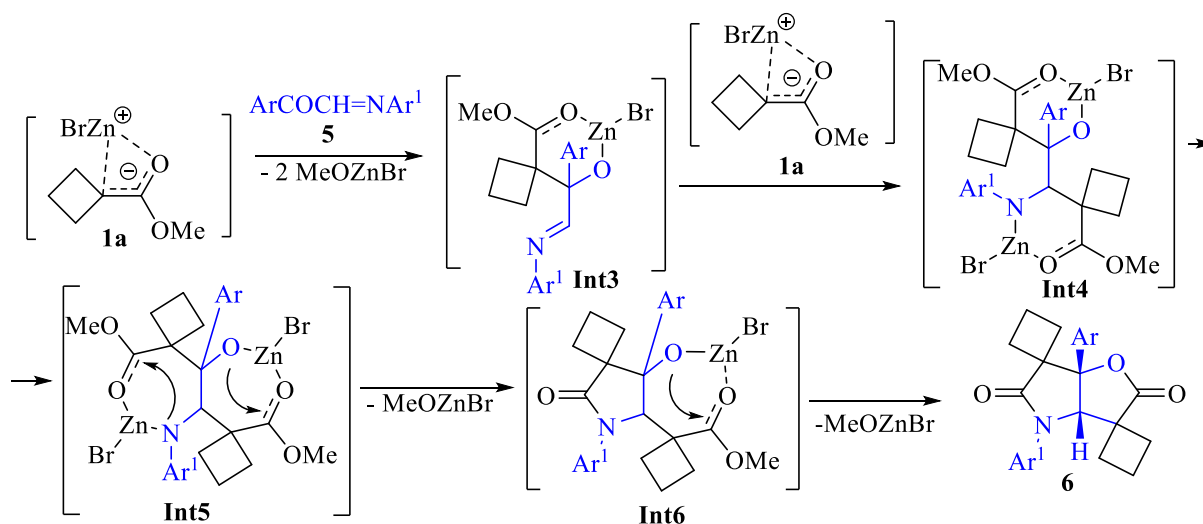


Схема 2. Взаимодействие азометинов на основе арилглиокселей с метил 1-бромциклобутанкарбоксилатом и цинком

В данном случае, согласно предложенному авторами статьи механизму, реакция также протекает ступенчато, однако первоначально присоединение происходит по более активной двойной связи углерод-кислород с образованием интермедиатов **Int3**, которые не

подвергаются циклизации с образованием β -лактонного цикла, а взаимодействуют со второй молекулой реактива Реформатского **1a**, с образованием интермедиатов **Int4**, которые далее циклизуются с образованием менее напряженной диспирофуropyррольной системы (соединения **6**).

Реактивы Реформатского (**1**), образуются при взаимодействии метиловых эфиров 1-бромциклоалканкарбоновых кислот с цинком в ходе реакции (схема 3):

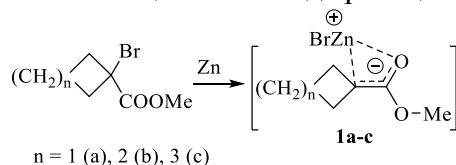


Схема 3. Образование реактивов Реформатского **1a-c**

Было изучено взаимодействие реактива Реформатского (**1c**), полученного из метил 1-бромциклогексанкарбоксилата и цинка, с бензоилгидразами ароматических альдегидов (**7**) (схема 1). Бензоилгидразоны (**7**) взаимодействуют с двумя молекулами реактива Реформатского (**1**), на первой стадии происходит присоединение цинкорганического соединения к двойной связи C=N с образованием промежуточных соединений (**Int7**), которые способны циклизироваться двумя путями (схема 4):

- A.** в результате внутримолекулярной нуклеофильной атаки аминного атома азота N-CH на карбонильный атом углерода сложноэфирной группы с образованием четырехчленного цикла, а именно замещенного спиро- β -лактама (**Int8**, продукт **8**);
- B.** в результате внутримолекулярной нуклеофильной атаки амидного атома азота N-CO на карбонильный атом углерода сложноэфирной группы с образованием менее напряженного пятичленного цикла, а именно замещенного 3-спиротетрагидропиразол-2-она (**Int9**, продукт **9**).

Соединения **8** и **9** должны иметь различные спектральные характеристики. В ИК спектрах полосы поглощения карбонильных групп соединений **9** должны находиться в области $1700\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ (в пятичленном цикле полоса поглощения амидного карбонила не сильно отличается от карбонилон нециклических амидов [5]). Для четырехчленного цикла это частота поглощения карбонильных групп значительно отличается – $1790\text{--}1720\text{ см}^{-1}$. Кроме того в ЯМР ^1H спектрах сигналы метинового протона и водорода у атома азота должны в соединениях **8** должны быть в виде синглетов, а в соединениях **9** в виде дублетов.

Как показали наши исследования в ИК спектре полученного продукта присутствуют полосы поглощения связи N-H при $3349\text{--}3214\text{ см}^{-1}$, карбонила β -лактаманного цикла при $1788\text{--}1755\text{ см}^{-1}$ и ароматического заместителя при $1673\text{--}1647\text{ см}^{-1}$.

В ЯМР ^1H сигнал метинового протона синтезированного соединения имеет химический сдвиг $4.89\text{--}5.34$ м.д., а протона у атома азота – $8.37\text{--}10.91$ м.д., причем оба сигнала представляют собой синглеты.

Это позволяет говорить о том, что реализуется путь циклизации **A**, с формированием четырехчленного цикла, а полученные продукты представляют собой *N*-(1-арил-3-оксо-2-азаспиро[3.5]нонан-2-ил)бензамиды (**8**). Образование данного соединения можно объяснить большей нуклеофильностью аминного атома азота по сравнению с амидным, в результате чего происходит образование спиро-системы, содержащей азетидин-2-оновый, а не пиразолоновый фрагмент, несмотря на большую напряженность первого.

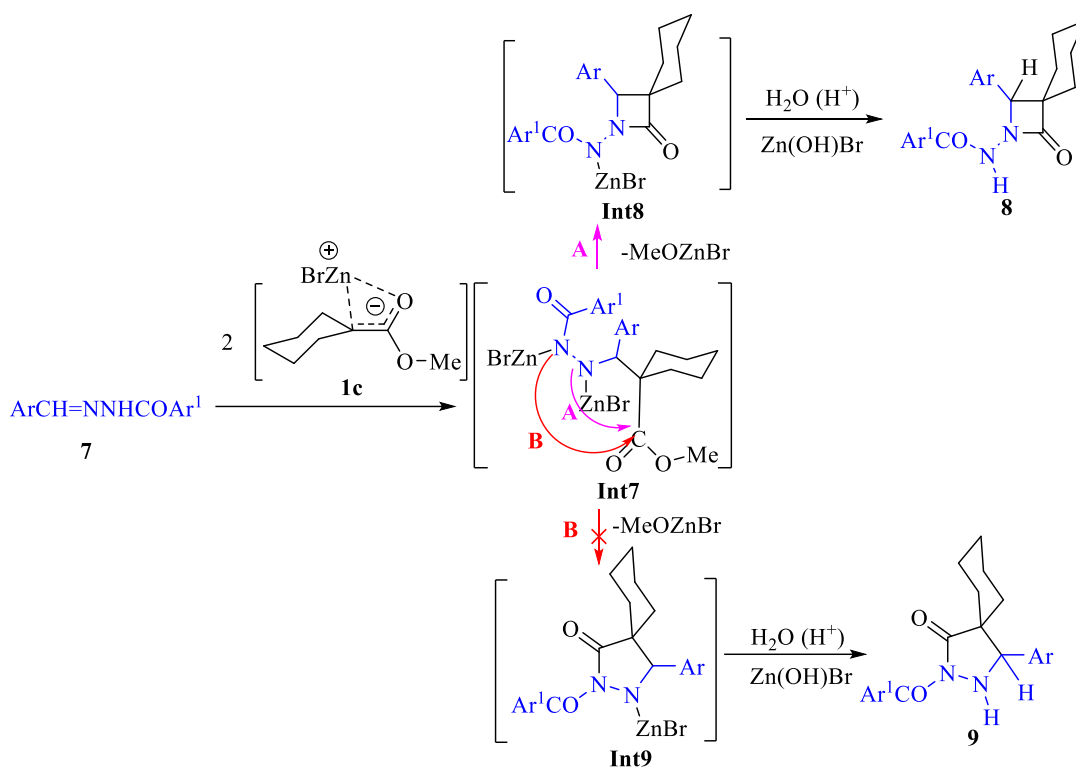


Схема 4. Взаимодействие реактива Реформатского **1a** с бензоилгидразами ароматических альдегидов (**7**)

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Пермского края.
 Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. R. Ocampo, Dolbier Jr. W.R. The Reformatsky reaction in organic synthesis. Recent advances// Tetrahedron. 2004. 60. P. 9326-9374. [doi:10.1016/j.tet.2004.07.018] URL: <http://www.sciencedirect.com> (дата обращения: 10.05.2022). – Текст : электронный
2. Л.С. Гусев, Е.А. Никифорова, Н.Ф. Кириллов Взаимодействие метил 1-бромциклопентанкарбоксилата с цинком и азинами ароматических альдегидов // Тез. докл. I Всероссийской молодежной школы-конференции «Успехи синтеза и комплексообразования». Москва, РУДН. 2016. С. 111. ISBN 978-5-209-07223-2. URL: <http://www.rudn.ru/index.php?pages=5703> (дата обращения: 10.05.2022).- Текст : электронный
3. Л.С. Гусев, Е.А. Никифорова, Н.Ф. Кириллов, Взаимодействие азинов ароматических альдегидов с реактивом Реформатского, полученным из метилового эфира 1-бромциклогексанкарбоновой кислоты и цинка // Современные аспекты химии Материалы IV молодежной школы-конференции. 2017. С. 101. ISBN 978-5-7944-2928-2. – Текст : непосредственный
4. N. Shurov, P.A. Slepukhin, A.N. Vasyanin, E.A. Nikiforova / Mendeleev Communications. 2014. 24 (5). 283-285. [doi:10.1016/j.mencom.2014.09.012]). URL: <http://www.elsevier.com/locate/permissionusematerial> (дата обращения: 11.05.2022). – Текст : электронный
5. Л. Беллами / Инфракрасные спектры сложных молекул // Пер. с англ. В.М. Акимова, Ю.А. Пентина, Э.Г. Тетерина; под. ред. к.х.н. Ю.А. Пентина : Издательство иностранной литературы, 1963. С. 294. – Текст : непосредственный

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1H-ПИРРОЛ-2,3-ДИОНОВ С ИЛИДАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ИЗ АЗА-ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Муранова Мария Михайловна, Галеев Андрей Русланович, Дмитриев Максим Викторович, Масливец Андрей Николаевич

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

1H-Пиррол-2,3-дионы (**1**), являясь полифункциональными реагентами, могут вступать в реакции диполярного циклоприсоединения с участием двойной *эндо*-циклической связи [1], а также кетонной [2] и лактамной групп [2с].

Нами исследована реакция 1H-пиррол-2,3-дионов (**1**) с илидами (**2**), приводящая в мягких условиях к новым гетероциклическим бетаинам (**3**). Строение соединений (**3**) подтверждено данными ЯМР и РСА.

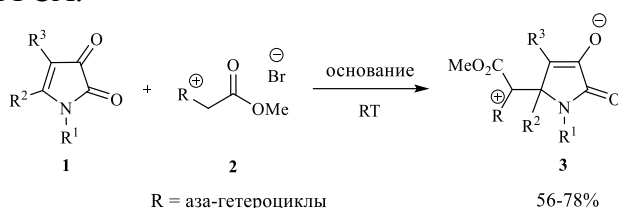


Схема 1

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № FSNF-2020-0008) и РФФИ (проект № 20-43-596008).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. a) Moroz A. A. et al. Diastereoselective 1,3-Dipolar Cycloaddition of Nitrones to 1H-Pyrrole-2,3-diones. *Synthesis of pyrrolo[3,2-d]isoxazoles* //Russian Journal of Organic Chemistry. – 2018. – Т. 54. – №. 5. – С. 780-784. [doi: 10.1134/S1070428018050184] b) Stepanova E. E., Dmitriev M. V., Maslivets A. N. Facile approach to alkaloid-like 6/6/5/5-tetracyclic spiroheterocycles via 1,3-dipolar cycloaddition reaction of fused 1H-pyrrole-2,3-diones with nitrones //Tetrahedron Letters. – 2020. – Т. 61. – №. 11. – С. 151595-151600. [doi: 10.1016/j.tetlet.2020.151595]
2. a) Galeev A. R. et al. Cycloaddition of Huisgen 1,4-dipoles: synthesis and rapid epimerization of functionalized spiropyrido[2,1-b][1,3]oxazine-pyrroles and related products //RSC Advances. – 2022. – Т. 12. – №. 1. – С. 578-587. [doi: 10.1039/D1RA08384H] b) Moroz A. A., Dmitriev M. V., Maslivets A. N. Regioselective [3+2] cycloaddition of nitrile oxides to 1H-pyrrole-2,3-diones: synthesis of spiro[pyrroledioxazoles] //Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2021. – Т. 57. – №. 12. – С. 1230-1234. [doi: 10.1007/s10593-021-03047-6] c) Moroz A. A. et al. Diversity-oriented synthesis of three skeletally diverse iminolactones from isocyanides, activated acetylenes and 1H-pyrrole-2,3-diones via [3+2] and [4+1] cycloaddition reactions //Tetrahedron. – 2020. – Т. 76. – №. 5. – С. 130880. [doi: 10.1016/j.tet.2019.130880]

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-АРИЛ-7,7-ДИМЕТИЛ-5-ОКСО-5,6,7,8-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИН-4-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С (2-ФЕНИЛЭТИЛ)ГИДРАЗИНОМ

Овчинников Дмитрий Сергеевич, Шуров Сергей Николаевич.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Одним из способов конструирования лекарств является химическая модификация биологически активных соединений или уже существующих лекарственных препаратов [1]. Известно, что (2-фенилэтил)гидразин – это известный антидепрессант фенелзин (нардил) [2]. С целью введения фрагмента (2-фенилэтил)гидразина в структуру 2-замещенных 5-арил-8,8-диметилпиридо[4,3,2-*de*]циннолин-3-онов, проявляющих цитопротекторную, гепатопротекторную и антиоксидантную активность [3,4] нами синтезированы 5-арил-8,8-диметил-2-(2-фенилэтил)-3,7,8,9-тетрагидро-2*H*-пиридо[4,3,2-*de*]циннолин-3-оны (2*a-i*) взаимодействием 2-арил-7,7-диметил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-4-карбоновых кислот (1*a-i*) с 2-(2-фенилэтил)гидразином.

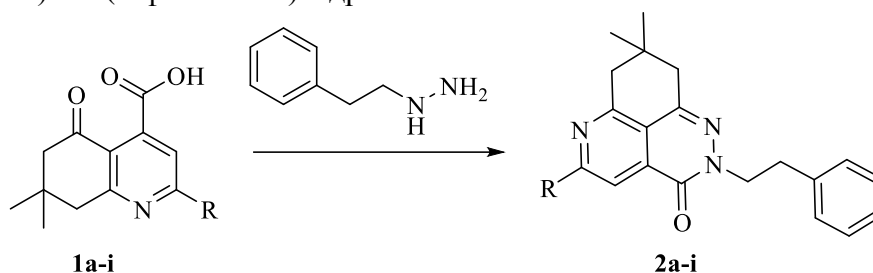


Схема: **1,2.** R = Ph (a), 4-MeC₆H₄ (b), 4-MeOC₆H₄ (c), 4-BrC₆H₄ (d), 4-ClC₆H₄ (e), 4-FC₆H₄ (f), 2,4-диметоксифенил (g), 1-нафтил (h), 2-нафтил (i).

Синтезированные пиридо[4,3,2-*de*]пиридоциннолин-3-оны представляют собой белые или слабоокрашенные высокоплавкие кристаллические вещества. Их строение подтверждено данными ИК, ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Жунгиету Г., Граник В. Основные принципы конструирования лекарств. Кишинев. 2000. С.349.
2. Vardanyan R., Hruby V. Synthesis of Best-Seller Drugs. Amsterdam. 2016. 858 pp.
3. Зыкова, С. С. Исследование цитопротекторной активности 8,8-диметил-5-*n*-толил-8,9-дигидро-2*H*-пиридо[4,3,2-*de*]циннолин-3(7*H*)-она / С. С. Зыкова, С. Н. Шуров, М. С. Данчук // Журнал научных статей Здоровье и образование в XXI веке. – 2016. – Т. 18. – № 7. – С. 128-131.
4. Гепатопротекторная и антиоксидантная активность 8,8-диметил-5-*n*-толил-3,4,7,8-тетрагидро-2*H*-пиридо[4,3,2-*de*]циннолин-3-она / С. С. Зыкова, С. Н. Шуров, И. А. Родин [и др.] // Химико-фармацевтический журнал. – 2020. – Т. 54. – № 8. – С. 3-6. – DOI 10.30906/0023-1134-2020-54-8-3-6.

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ 6,7-ДИМЕТОКСИ И 6,7-ДИЭТОКСИ-ЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРОХЛОРИДОВ АМИДОВ РЯДА 2-(3,3-ДИАЛКИЛ-3,4-ДИГИДРОИЗОХИОЛИН-1-ИЛ)-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ БЕНЗО[*f*]АНАЛОГОВ

*Перетягин Дмитрий Алексеевич, Михайловский Александр Георгиевич,
Рудакова Ирина Павловна, Старкова Алла Валентиновна*
Пермская государственная фармацевтическая академия, Пермь, Россия

В литературе известна реакция Риттера применительно к синтезу производных изохинолина. В результате исследований в этой области найдены высокоактивные изохинолины, в частности, новые потенциальные лекарственные вещества для борьбы с сердечно-сосудистыми заболеваниями (аритмии сердца, гипертония, нарушения свертываемости крови и др.). Целью данной работы является поиск новых лекарственных веществ в ряду гидрированных 3,3-диалкил-3,4-дигидроизохинолинов, содержащих в положениях 6,7 изохинолинового цикла метокси- и этокси-группы.

Одно из направлений в данной области – синтез производных амидов карбоновых кислот. В случае уксусной кислоты основания продуктов существуют в форме енаминоамида в то время как α -алкилирование ацетамидного фрагмента приводит к имино-форме, что влияет на основность и другие свойства и соответственно на биологическую активность.

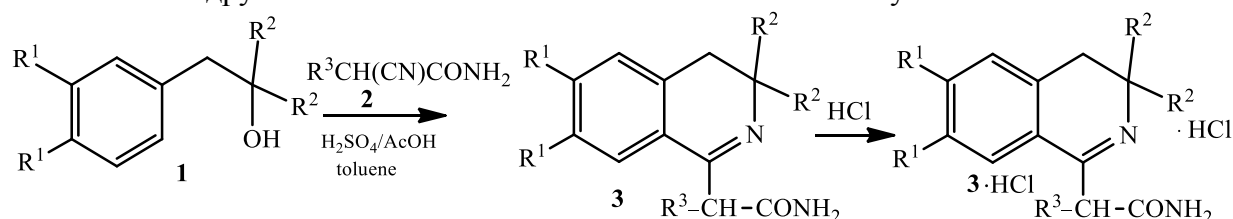


Схема 1. 1, 2, 3: $R^1 = \text{MeO}, \text{EtO}$; $R^2 = \text{Me}, \text{Et}$, $R^2 + R^2 = (\text{CH}_2)_{4,5}$; $R^3 = \text{Et}, n\text{-Pr}, i\text{-Pr}, n\text{-Bu}, n\text{-Am}, i\text{-Am}$

Синтез целевых амидов общей формулы 3 осуществлён по реакции карбинола 1 с нитрилами 2 (схема 1). Аналогично из карбинола 4 и нитрилов 2 получены гидрохлориды 5·HCl (схема 2). Большая часть полученных гидрохлоридов водорастворимы, что расширяет возможности их применения в качестве потенциальных лекарственных веществ.

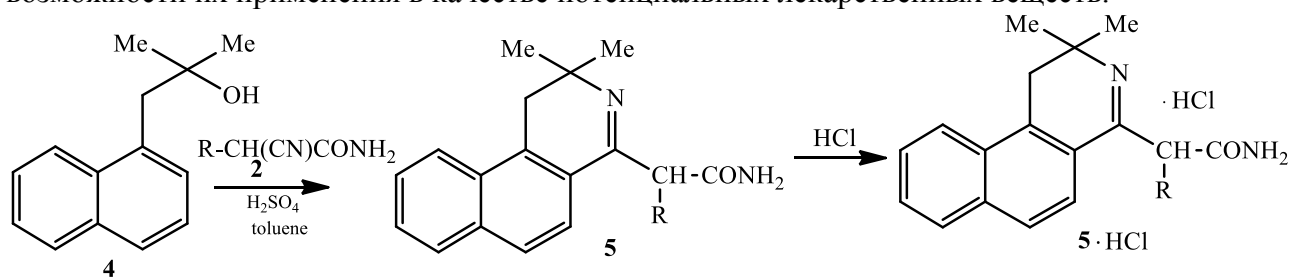


Схема 2. 4, 5: $R = \text{Et}, n\text{-Bu}, n\text{-Am}, i\text{-Am}$

Полученные гидрохлориды были испытаны на антиаритмическую активность, изучено их влияние на процессы свёртывания крови, исследованы антигельминтная и инсектицидная (ларвицидная) активность. Анализ полученных данных показал, что в ряду 6,7-диметокси-замещённых примерно 30% соединений проявили антиаритмическую активность, наиболее активное соединение показало антиаритмический индекс (АИ), равный 4,2. По влиянию на гемостаз практически все вещества оказались гемостатиками. Большинство веществ обладают выраженной антигельминтной и ларвицидной активностью.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Пермского научно-образовательного центра «Рациональное недропользование», 2022 год.
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДИФЕНИЛЙОДОНИЙ БИС(ПЕРФТОРЭТИЛ)ТРИФТОРФОСФАТ: НОВЫЙ КАТИОННЫЙ ФОТОИНИЦИАТОР

*Пермяков Павел Александрович¹, Пинегина Ольга Александровна¹,
Козен Аркадий Леонидович², Маркин Игорь Вячеславович²*

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия,
²АО «РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)», Пермь, Россия,

Перфторалкилфторфосфораны – сильные кислоты Льюиса, которые образуют стабильные комплексы с молекулами-донорами [1-6]. Они могут служить активными катализаторами в органическом синтезе или могут быть легко превращены в различные производные, представляющие интерес для практического использования [1, 5, 6]. Ионные жидкости с изучаемыми анионами обладают отличной гидролитической стабильностью, низкой вязкостью, высокой электрохимической и термической стабильностью, что делает их привлекательными для использования в качестве растворителей, катализаторов, теплоносителей, экстрагентов, электролитов, сенсоров, жидких кристаллов и т.д [2, 3, 5].

Гексафторфосфат дифенилиодония уже используется в качестве катионного фотоинициатора и генератора фотокислоты [9, 10]. Он действует как катализатор фотохимической полимеризации различных мономеров, например, эпоксидов. Кроме того, он используется в качестве арилирующего реагента, а также в качестве окислителя в органическом синтезе. Также соли дифенилиодония можно эффективно использовать в качестве ингибиторов образования сероводорода и в качестве биоцидов во флюидах нефтяных месторождений [8]. Стоит отметить, что используемые ионные жидкости с гексафторфосфатом – гидролитически нестабильны, особенно при повышенной температуре, в отличие от них ионные жидкости с три(перфторэтил)трифторфосфатный (FAP-3) и ди(перфторэтил)тетрафторфосфатным анионом (FAP-2) обладают большей гидролитической стабильностью. Поиск новых катализаторов для полимеризации, обладающих собственными комплексообразующими группами, является актуальной задачей органической химии.

Схема получения желаемых соединений состоит из синтеза необходимого катиона и последующего анионного обмена, в ходе которого получается желаемый продукт. Эквимолярное количество реагентов смешивали в диоксане. Раствор промывали водой, растворитель упаривали, получая чистый продукт.



Схема 1 Реакция образования дифенилиодоний бис(перфторэтил)тетрафторфосфата [Ph₂I][FAP-2]

Чистота продукта подтверждена спектроскопией ЯМР ¹H, ¹⁹F, ³¹P. Спектральные характеристики близки таковым аналога бис(перфторэтил)тетрафторфосфата калия, подтверждающего бипирамидальное строение аниона расположением четырех атомов фтора в по углам основания.

Обнаружено, что при облучении раствора соли йодония в спирте в присутствии метилового красного с помощью УФ-светодиода наблюдалось появление протонированной формы этого рН-индикатора.

Исследовано термическое поведение синтезированной соли на приборе NETZSCH STA 449 F1. Температура плавления составляет 66,6°С. С помощью масс-спектрометрической приставки установлен ход деструкции продуктов. Разложение начинается при 170°С и происходит в две стадии. Первая стадия включает деструкцию катиона дифенилйодония, предположительно с генерацией фенил-катиона. Вторая стадия сопровождается разложением перфторированного аниона.

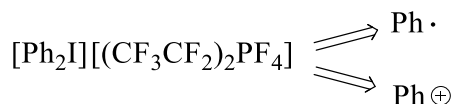


Схема 2. Пути деструкции дифенилйодоний бис(перфторэтил)тетрафторфосфата $[\text{Ph}_2\text{I}][\text{FAP-2}]$

Полученное соединение обладает различными свойствами, такими как негорючесть, низкое (близкое к нулю [7]) давление насыщенного пара, приемлемой термической и гидролитической стабильностью, что позволяет использовать его в различных прикладных областях применений в качестве катализатора, компонента сенсоров, а также в качестве катионного фотоинициатора и генератора фотокислот.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

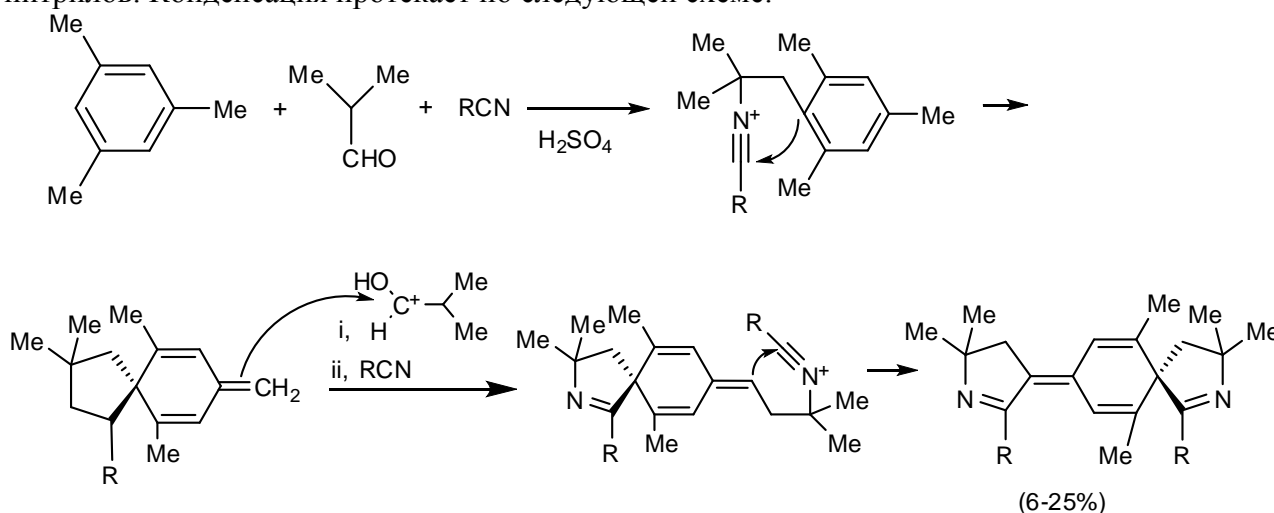
1. Ignat'ev N. V. et al. Recent progress in perfluoroalkyl-phosphorus chemistry // Journal of Fluorine Chemistry. – 2015. – Т. 171. – С. 36-45.
2. Игнат'ев Н. В., Вельц-Бирман У., Вильнер Х. Новые перспективные ионные жидкости // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. ДИ Менделеева). – 2004. – Т. 48. – №. 6. – С. 36-39.
3. Бурмистр М. В. и др. Современное состояние и основные тенденции развития перспективных ионных жидкостей // Вестник Удмуртского университета. Серия Физика и химия. – 2012. – №. 1. – С. 55-68.
4. Maddali K. et al. Biological evaluation of imidazolium-and ammonium-based salts as HIV-1 integrase inhibitors // MedChemComm. – 2011. – Т. 2. – №. 2. – С. 143-150.
5. Föhrenbacher S. A. et al. Tris (pentafluoroethyl) difluorophosphorane: A Versatile Fluoride Acceptor for Transition Metal Chemistry // Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany). – 2021. – Т. 27. – №. 10. – С. 3504.
6. Козен А. Л. и др. Три (перфторэтил) дифторфосфоран и продукты на его основе // Химическая промышленность. – 2019. – Т. 96. – №. 5. – С. 253-257.
7. Ралис Р. В., Яблонский Г. С., Слободов А. А. Определение давления насыщенного пара низколетучих веществ на основе изучения скорости испарения методом термогравиметрического анализа // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2015. – Т. 15. – №. 6.
8. Пат. RU 2 673 483 С1. Российская Федерация, МПК7 С10G 75/04(2006.01) А01N 29/04 А61L 2/18 С09К 8/528 С09К 8/532 С09К 8/54 Е21В 43/20(2006.01). Соли дифенилйодония как ингибиторы сульфидообразования и противомикробные средства / Гейсслер Бретт (US), Кеаслер Виктор (US); заявитель и патентообладатель ЭКОЛАБ ЮЭсЭй ИНК. (US). – № 2017127510, заявл. 2016.02.02; опубл. 2018.11.27, Бюл. № 33 – 13 с.
9. Dressano D. et al. Effect of diphenyliodonium hexafluorophosphate on the physical and chemical properties of ethanolic solvated resins containing camphorquinone and 1-phenyl-1, 2-propanedione sensitizers as initiators // Dental Materials. – 2016. – Т. 32. – №. 6. – С. 756-764.
10. Sari E. et al. Visible light induced free radical promoted cationic polymerization using acylsilanes // Progress in Organic Coatings. – 2019. – Т. 132. – С. 139-143.

ПОЛИКОМПОНЕНТНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ МЕЗИТИЛЕНА С ИЗОМАСЛЯНЫМ АЛЬДЕГИДОМ И НИТРИЛАМИ

Хабаров Павел Николаевич, Глушков Владимир Александрович

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Многокомпонентные реакции находят широкое применение в синтезе азотсодержащих гетероциклических систем. Как правило, эти реакции отличаются высокой технологичностью и экономичностью. Ранее, на единичных примерах была описана трехкомпонентная домино-конденсация мезитилена, изомаляного альдегида и нитрилов [1]. Целью нашей работы было оптимизировать данную реакцию и установить границы ее применимости для различных нитрилов. Конденсация протекает по следующей схеме:



Установлено, что самым подходящим растворителем является хлористый метилен, а оптимальное соотношение реагентов составляет 1:1:1. Реакция не идет для ацетонитрила, но проходит для $R = \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OR}'$, C_3H_7 , C_6H_5 , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$. Выходы целевых продуктов невелики (6-25%). В качестве побочных продуктов обнаружены амины $(\text{RC}(\text{O})\text{NH})_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ и амиды $\text{RC}(\text{O})\text{NH}_2$. Полученные спиросоединения представляют собой кристаллы или маслообразные вещества ярко-желтого цвета, перекристаллизованные из метанола или этанола (для $R = \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OR}'$), или колоночной хроматографией; строение подтверждено данными ЯМР ^1H и ^{13}C спектров. Производные цианкусовых эфиров (когда $R = \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OR}'$) существуют в форме енаминов с экзоциклической двойной связью. Предполагается дальнейшее исследование цитотоксической, антибактериальной и антигрибковой активности новых соединений.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Yurii V. Shklyaev, Vladimir A. Glushkov, Yurii V. Nifontov, Olga G. Stryapunina, Sergey I. Firgang, Valentina I. Sokol, Vladimir S. Sergienko. Unusual cascade heterocyclization of substituted m-xylenes, isobutyraldehyde and nitriles // *Mendeleev Commun.* – 2003. – Vol. 13. – No. 3. – P. 80 [doi.org/10.1070/MC2003v013n02ABEH001697].

СИНТЕЗ 2-ПИРИДИЛИДЕН-4-МЕТИЛТИО-5-(2-ЦИАНОЭТИЛ)-1,3-ДИТИОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ МЕЗОИОННОЙ СОЛИ

Халафеева Ольга Фанисовна¹, Шкляева Елена Викторовна¹, Абашев Георгий Георгиевич^{1,2}.

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия;

²Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия

Известно несколько групп органических электропроводящих соединений, среди которых особое внимание привлекают комплексы с переносом заряда (КПЗ) и ион-радикальные соли (ИРС) на основе замещенных тетрагетраценон, тетраселенатетраценон, тетратиофульваленов и тетраселенафульваленов; все эти соединения содержат большой процент либо атомов серы, либо атомов селена, что порождает появление необычных свойств, присущих этим соединениям - стопочный характер упаковки, электропроводность их солей, высокую электронную плотность, при этом высокую химическую устойчивость.

Важными исходными соединениями в синтезе тетратиофульваленов (ТТФ)-гетероциклов, содержащих как минимум четыре атома серы, служат 1,3-дителиол-2-халькогеноны (-тионы, -селеноны и -оны). Наиболее удобным исходным соединением для синтеза 1,3-дителиол-2-тионов является бис(тетраэтиламмоний)бис(1,3-дителиол-2-тион-4,5-дителиolato)цинкат; в результате в получаемом 4,5-дизамещенном 1,3-дителиол-2-тионе содержится четыре атома серы, соответственно в ТТФ, синтезированном сшиванием такого 1,3-дителиол-2-тиона, содержится до 8 атомов серы. Сложнее получать замещенные ТТФ, скелет которых включает только шесть или только четыре атома серы. Одним из исходных соединений, позволяющих синтезировать ТТФ с шестью атомами серы, является мезоионная соль 3-метил-2-пиперидино-1,3-дителиолий-4-тиолат **4** (схема 1), которая необходима, в частности, для получения 1,3-дителиолтионов (селенонов), содержащих алкильную группу, соединенную непосредственно с 1,3-дителиолиевым циклом. Для её синтеза первоначально взаимодействием пиперидина с сероуглеродом в среде гексана при комнатной температуре получали с количественным выходом пиперидиниевую соль пиперидин дитиокарбамата **2** в виде белого кристаллического вещества [1]. Далее алкилирование соли **2** с помощью 2-бромпропионовой кислоты приводило к образованию кислоты **3** [1] с выходом 45%. В результате циклизации кислоты **3** в присутствии сероуглерода с выходом 72% получена мезоионная соль - 5-метил-2-пиперидино-1,3-дителиолий-4-тиолат **4** в виде жёлто-оранжевого кристаллического вещества. Далее взаимодействием мезоионной соли **4** с 3-бромпропонирилом (схема 1) получен 5-метил-2-пиперидино-1,3-дителиолий бромид **5**, представляющий собой густую маслянистую массу [2].

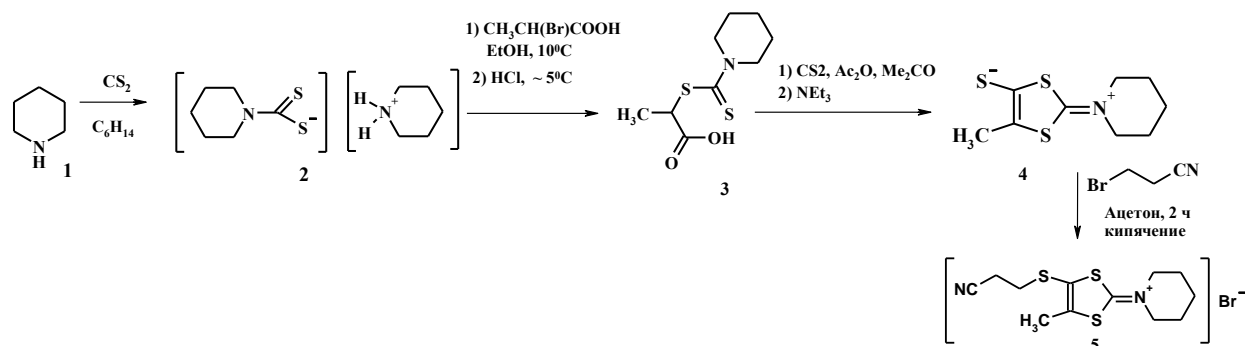
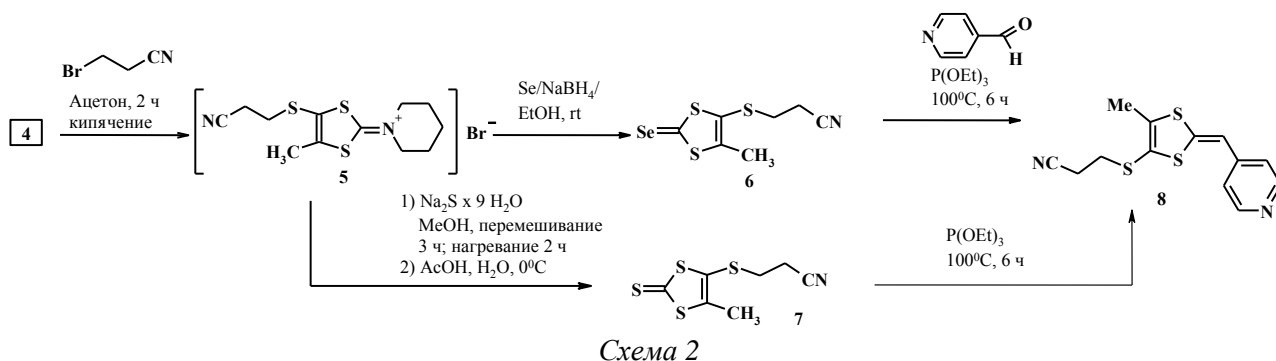


Схема 1

Известно, что 1,3-дителиолевые соли могут быть превращены в 1,3-дителиол-2-селеноны, взаимодействием с гидроселенидом натрия, получаемым *in situ*, а взаимодействием с

гидросульфидом или сульфидом натрия – в 1,3-дителиол-2-тионы. Эти реакции были использованы нами для получения соединений **6** [3] и **7** [4] (схема 2).



Используя, метод, описанный в работе [4], нами получен дитиафульвен **8** в виде смеси *Z/E* изомеров. Для этого стехиометрическую смесь 4-пиридинкарбальдегида с 1,3-дителиол-3-тионом **7** или с 1,3-дителиол-2-селеноном **6** нагревали при 100⁰С без растворителя в триэтилфосфите в течение 6 ч. Выход продукта конденсации **8** составил 75% в случае использования 1,3-дителиол-2-тиона **7** и 45% при использовании 1,3-дителиол-2-селенона **6**. 4-Метил-2-пиридилиден-5-(2-цианоэтилсульфанил)-1,3-дителиол **8**-ярко окрашенное соединение, хорошо растворимое в обычных органических растворителях; раствор в дихлорметане обладает устойчивой желто-зеленой флуоресценцией. Структура соединений подтверждена данными ИК спектроскопии и спектроскопии ПМР.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Ramsden C.A., Dumitrascu F. Type A mesoionic compounds (1980–2020), Ch. 3 // *Advances in Heterocyclic Chemistry*. – Ramsden (Ed.). -Academic Press. – ISBN 9780323988612. – 2022. – Vol. 137. – P. 71-189.[doi:10.1016/bs.aihch.2021.09.003]
2. Souzi A., Robert A. Precurseurs de nouveaux tetrathiafulvalenes: Alcoylthio-4 amino-2 dithioles-1,3 et les alcoylthio-4 alcoxy-2 dithioles-1,3 prepares a partir des dithiolesmesoioniques// *Tetrahedron*. – 1984. -Vol. 40. – iss. 10. – P. 1817-1822. [doi:10.1016/S0040-4020(01)91135-4]
3. Абашев Г.Г. Реакции 2-(N-пиперидил)-5-метил-1,3-дителиолий-4-тиолата. Новые замещённые тетратиафульвалены и соли тетрацианхинодиметана с катионами, содержащими длинные алифатические радикалы, для технологии Ленгмюра-Блоджетт / Г.Г.Абашев, Е.В.Шкляева, В.С.Русских// *ЖОРХ*.- 1997. – Т. 33. – № 1. -С. 182-184.
4. Abashev G.G, Shklyayeva E.V., Tenishev A.G., Sheremetev A.B., Yudin I.L. 2-Cyanoethylthio-1,3-dithiole-2-selone-newprecursorsintetrathiafulvalene synthesis. Tetrathiafulvalenes, incorporating 1,3,4-oxadiazole and cyanoethyl moieties // *Molecular Low Dimensional and Nanostructured Materials for Advanced Applications (NATO Advanced Research Workshop, 1-5 September 2001. – Poznan. – Poland. – Kluwer Academic Publisher. – 2002 – P.263-666.*
5. Guerro M., HaPham N., Massue J., Bellec N., Lorcy D. New redox active ligands involving a tetrathiafulvalenevinyllogue backbone // *Tetrahedron*. – 2008. -Vol. 64. – iss. 22. P.- 5285-5290. [doi: 10.1016/j.tet.2008.03.032]

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-АРИЛ-4,5-ДИМЕТОКСИКАРБОНИЛ-1*H*-ПИРРОЛ-2,3-ДИОНОВ С 3,3-ДИАМИНОАКРИЛОНИТРИЛАМИ

Шкатов Никита Вадимович, Силайчев Павел Сергеевич.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

В химической литературе описаны три направления взаимодействия 4,5-диметоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с 1,3-С,N-бинуклеофилами. Взаимодействие 1*H*-пиррол-2,3-дионов **1** с бинуклеофилами **2** проходит при повышенной температуре (кипящий толуол) и приводит к образованию спиро-соединений **3**, которые формируются вследствие присоединения группы β-СН енамино-фрагмента нуклеофильных реагентов к атому С⁵ 1*H*-пиррол-2,3-дионов и последующей внутримолекулярной циклизации с участием сложноэфирной группы, находящейся при этом же атоме углерода [1-3]. Енаминоны **4**, содержащие в своем составе первичную аминогруппу, взаимодействуют с пирролдионами **1** при комнатной температуре с образованием соединений **5**, которые формируются вследствие последовательного присоединения С- и N-нуклеофильных центров реагента к атомам С⁵ и С³ пирролдионного цикла соответственно [4,5]. Реакция пирролдионов **1** с 3-амино-1*H*-инден-1-онами **6**, содержащими С-нуклеофильный центр в составе пятичленного цикла, приводит к 1*H*-индено[1,2-*b*]пиридин-2,5-дионам **7**, которые образуются вследствие присоединения нуклеофильного реагента к атому С⁵, внутримолекулярной циклизации с участием сложноэфирной группы, находящейся при атоме С⁴ пиррольного цикла, и последующего раскрытия пиррольного цикла по связи N¹-С⁵ [6].

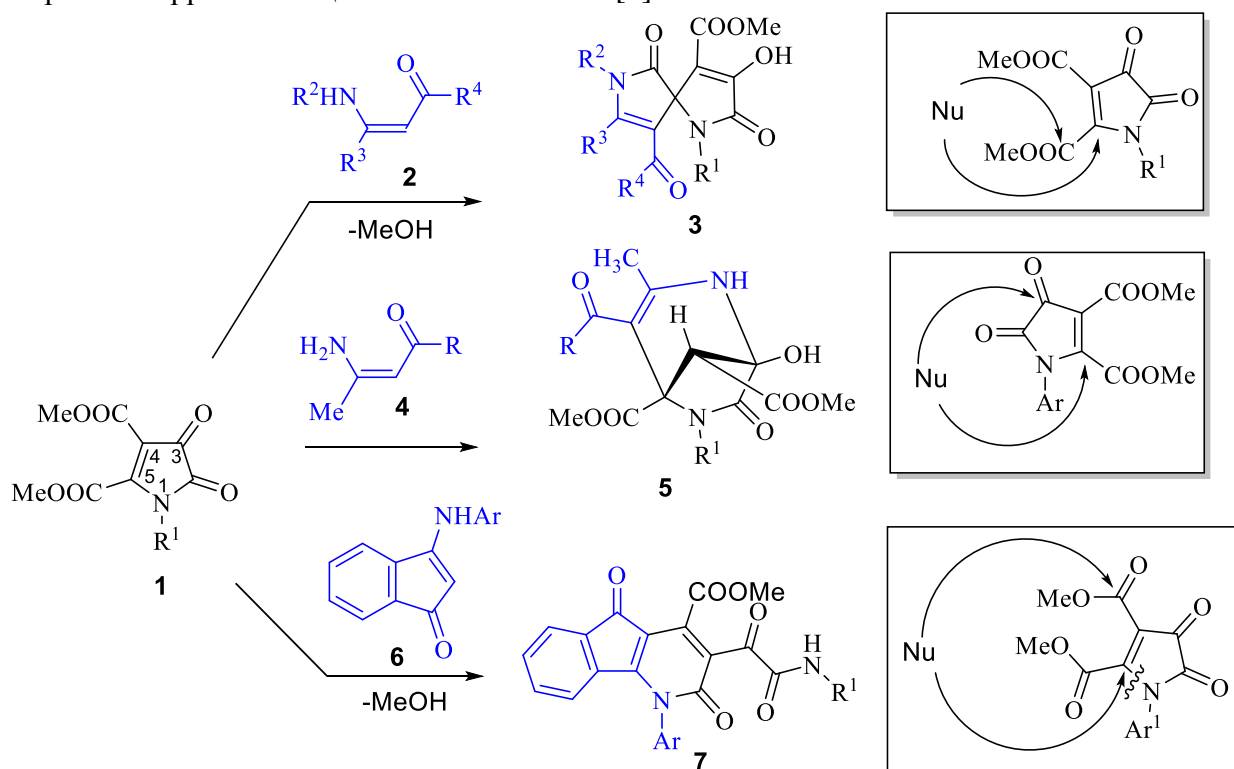


Схема 1

Нами обнаружено, что реакция 3,3-диаминоакрилонитрилов **8** с 1*H*-пиррол-2,3-дионами **1** приводит к образованию пиридинов **9**. По-видимому, реакция проходит через стадии присоединения нуклеофильных реагентов **8** к атому С⁵ пирролдионов **1**, раскрытия пиррольного цикла по связи N¹-С⁵ и внутримолекулярной конденсации с участием первичной аминогруппы и кетонной карбонильной группы. Данная реакция является примером реализации нового направления взаимодействия 4,5-диметоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-

дионов с 1,3-С,N-бинуклеофилами, а также удобным способом синтеза неописанных ранее полифункционально замещенных пиридинов.

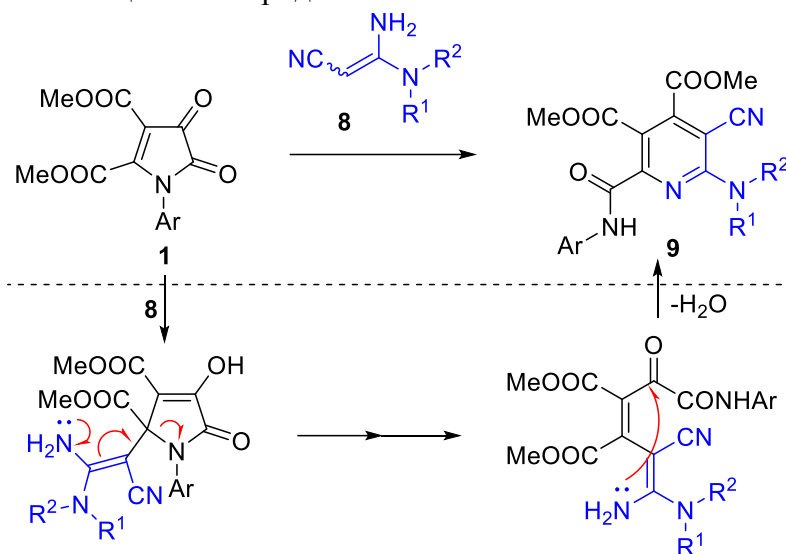


Схема 2.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Silaichev, P. S., Chudinova, M. A., Slepukhin, P. A., & Maslivets, A. N. (2011). Five-membered 2,3-dioxoheterocycles: LXXXI. Reactions of 4,5-bis(methoxycarbonyl)-1H-pyrrole-2,3-diones with N-substituted 3-amino-5,5-dimethyl-2-cyclohex-2-en-1-ones. crystal and molecular structure of methyl 4'-hydroxy-6,6-dimethyl-1,1'-bis(4-methylphenyl)-2,4,5'-trioxo-1,1',2,4,5,5',6,7-octahydrospiro[indole-3,2'-pyrrole]-3'-carboxylate. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 47(11), 1718–1722. DOI: 10.1134/S107042801211005X
2. Silaichev, P. S., Chudinova, M. A., & Maslivets, A. N. (2011). Spiro heterocyclization of dimethyl 1-(4-methylphenyl)-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1H-pyrrole-2,3-dicarboxylate by the action of 3-arylamino-5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-ones. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 47(10), 1600–1601 DOI: 10.1134/S1070428011100289
3. Silaichev, P. S., Chudinova, M. A., Slepukhin, P. A., & Maslivets, A. N. (2012). Five-membered 2,3-dioxoheterocycles: XC. Reaction of 4,5-bis(methoxycarbonyl)-1H-pyrrole-2,3-diones with enaminoesters. crystal and molecular structure of 4-methyl 9-ethyl 7-benzyl-3-hydroxy-8-methyl-1-(4-methoxyphenyl)-2,6-dioxo-1,7-diazaspiro[4.4]nona-3,8-diene-4,9-dicarboxylate. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 48(11), 1435–1438 DOI: 10.1134/S107042801111011X
4. Silaichev, P. S., Zhelezнова, M. A., Slepukhin, P. A., & Maslivets, A. N. (2014). Five-membered 2,3-dioxoheterocycles: CVIII. [3+3]-Nucleophilic addition of acyclic enamino ketones to 4,5-dimethoxycarbonyl-1H-pyrrole-2,3-diones. Crystal and molecular structure of substituted 2,6-diazabicyclo[3.2.1]oct-3-enes. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 50(11), 1594–1597. DOI: 10.1134/S107042801210020X
5. Silaichev, P. S., Chudinova, M. A., & Maslivets, A. N. (2012). [3 + 3]-nucleophilic addition of acyclic enamino ketones to dimethyl 1-aryl-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1H-pyrrole-2,3-dicarboxylates. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 48(10), 1377–1378. DOI: 10.1134/S1070428018090154
6. Dmitriev, M. V., Silaichev, P. S., Lesnikova, K. V., Zhelezнова, M. A., Ezhikova, M. A., Kodess, M. I., & Maslivets, A. N. (2018). Recyclization of Pyrrolediones with Arylaminoindenones. Synthesis of Indeno[1,2-b]pyridines. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 54(9), 1358–1362. DOI: 10.1134/S107042801411010

СИНТЕЗ НОВОГО 4'-ЗАМЕЩЕННОГО СТИЛЬБЕН-4-КАРБАЛЬДЕГИДА, СОДЕРЖАЩЕГО ТРЕТ-БУТИЛДИМЕТИЛСИЛИЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

Якушева Александра Борисовна¹, Чухланцева Анна Николаевна^{1,2}, Слободинюк Дарья Геннадьевна², Шкляева Елена Викторовна¹, Абашев Георгий Георгиевич^{1,2}

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия;

²Институт технической химии Уральского отделения РАН, Пермь, Россия

В настоящее время большое внимание уделяется разработке и синтезу органических нелинейно-оптических материалов, обладающих большим потенциалом использования в качестве активных материалов фотонных микроустройств [1-2]. Преимущества органических материалов по сравнению с традиционными неорганическими материалами заключаются, в частности, в простоте обработки, в возможности структурной модификации в зависимости от желаемого применения. Важными качествами таких материалов являются хорошая термическая, фотохимическая и электрохимическая устойчивость, низкие оптические потери, а также хорошая технологичность. В работах L.R. Dalton и др. на основе теоретических и экспериментальных данных показано, что максимально достижимая электрооптическая активность хромофора может быть значительно повышена модификацией его строения; утверждается, что введение в структуру хромофоров объемных заместителей делает молекулы хромофоров более сферическими и, следовательно, ограничивает межмолекулярные электростатические взаимодействия [1,3]. Например, показано, что встраивание в структуру хромофора такого объемного заместителя как трет-бутил(диметил)силилокси-группа (TBDMS) способствует не только минимизации тенденции диполей к антипараллельной кластеризации, но и улучшению их растворимости и термической устойчивости [4,5]. Кроме того, показано, что удлинение цепи в донорном фрагменте, модификация донорного фрагмента жесткими пространственными группами несколько увеличивают электрооптические (ЭО) коэффициенты хромофоров. Самое большое значение ЭО коэффициентов принадлежит хромофорам, содержащим бромгексилокси- и трет-бутил(диметил)силилокси- группы в донорном фрагменте [6,7].

Для выполнения поставленной задачи первоначально был синтезирован известный «укороченный» кремнийсодержащий альдегид **4** [5] (схема 1). Стартовым соединением в длинной цепочке превращений (8 стадий) служил *N,N*-бис(2-гидроксиэтил)анилин. Учитывая тот факт, что при выполнении его формилирования в условиях реакции Вильсмейера-Хаака возможно замещение гидроксильных групп на атомы хлора, первоначально была выполнена ацетильная защита гидроксильных групп с образованием *N,N*-бис(2-ацетилоксиэтил)анилина **1**, который далее был превращен в 4-[*N,N*-бис(2-ацетоксиэтил)амино]бензальдегид **2**. Для повышения растворимости и улучшения фотоэлектрических свойств целевых хромофоров в структуру альдегида **2** были встроены два объемных трет-бутил(диметил)силильных фрагмента (TBDMS). Для введения этих групп первоначально была снята введенная ранее ацетильная защита, в результате чего альдегид **2** превращался в 4-[*N,N*-бис(2-гидроксиэтил)амино]бензальдегид **3**, содержащий первичные спиртовые группы, взаимодействие которых с трет-бутил(диметил)силилхлоридом в среде ДМФА в присутствии имидазола приводило к образованию 4-(*N,N*-бис(2-трет-бутилдиметилсилилоксиэтил)амино)бензальдегида **4** (Схема 1) [8].

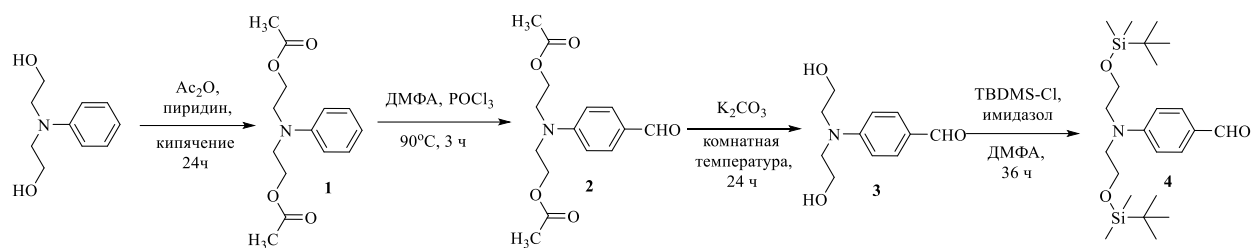


Схема 1

Известно, что важными и одновременно простыми методами, используемыми в синтезе хромофоров, обладающих протяженной π -сопряженной системой, служат конденсация Кневенагеля и реакция Виттига. В представленной работе для получения целевого альдегида **7**, в структуре которого находится центральное стильбенное звено, на заключительной стадии процесса нами был использован метод Виттига. Для этого первоначально полученный альдегид **4** восстанавливали боргидридом натрия до первичного спирта **5**, который далее без дополнительной очистки вводили в реакцию с трифенилфосфорбромидом с образованием соли **6** (схема 2). Далее для формирования стильбенного π -спейсера выполнена конденсация соли **6** и терефталевого альдегида в присутствии трет-бутилата калия [9].

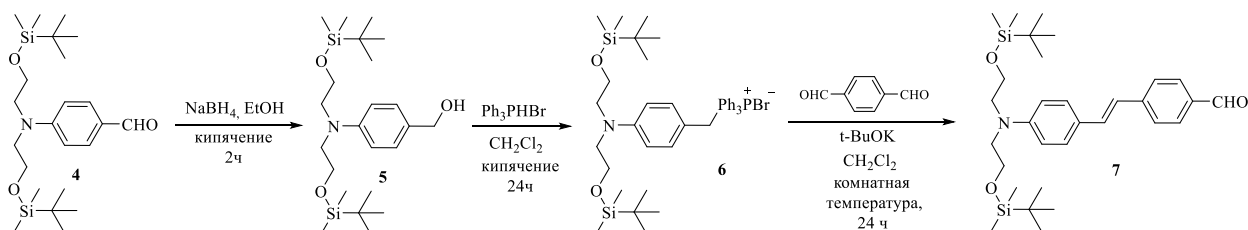


Схема 2

В результате получен не описанный в литературе альдегид **7** с расширенной цепью сопряжения, представляющий желтое аморфное вещество, обладающее ярким желто-зеленым свечением под действием УФ облучения как в твердом состоянии, так и в растворе хлороформа. Строение синтезированных в работе соединений подтверждено данными ИК и ПМР спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края (проект № 19-43-590014)

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Библиографический список

1. Dalton L.R. Nonlinear optical polymeric materials: from chromophore design to commercial applications // in: Lee, K.S. (eds) Polymers for Photonics Applications I. Advances in Polymer Science. – 2002. – Vol 158. – P. 1–86. Springer, Berlin, Heidelberg. [doi:10.1007/3-540-44608-7_1]
2. Functional organic materials: syntheses, strategies and applications T.J.J. Müller, U.H.F. Bunz (Eds.), Wiley-VCH; 1st edition (February 12, 2007). – 592 p. – Print ISBN:9783527313020 | Online ISBN:9783527610266. [doi: 10.1002/9783527610266]
3. Dalton L.R., Steier W.H., Robinson B.H., Zhang C., Ren A., Garner S., Chen A., Londergan T., Irwin L., Carlson B., Fifield L., Phelan G., Kincaid C., Amend J., Jen A.K.Y. From molecules to opto-chips: organic electro-optic materials // Journal of Materials Chemistry. – 1999. – Vol. 9.- P. 1905–1920. [doi:10.1039/A902659B]

4. Liu F., Yu C., Qin G., Peng M., Wang Z., Li Z., Wu S., Li C., Zhang M., Enhanced thermal stability and electro-optic activity from fluorene-based nonlinear optical chromophores // *Dyes and Pigments*. – 2020. – Vol. 183. – P. 108751–108758 [doi:10.1016/j.dyepig.2020.108751]
5. Liu J., Bo S., Liu X., Zhen Zh. Enhanced poling efficiency in rigid-flexible dendritic nonlinear optical chromophores // *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*.- 2010. – Vol. 68. – P. 253–260. [doi:10.1007/s10847-010-9781-9]
6. Wu J., Peng Ch., Xiao H., Bo Sh., Qiu L., Zhen Zh., Liu X., Donor modification of nonlinear optical chromophores: Synthesis, characterization, and fine-tuning of chromophores' mobility and steric hindrance to achieve ultra large electro-optic coefficients in guest-host electro-optic materials // *Dyes and Pigments*. – 2014. – Vol. 104. – P. 15-23. [doi:10.1016/j.dyepig.2013.12.023]
7. Zhang H., Xiao H., Liu F., Huo F., He Y., Chen Z., Liu X., Bo S., Qiu L., Zhen Zh., Synthesis of novel nonlinear optical chromophores: achieving enhanced electro-optic activity and thermal stability by introducing rigid steric hindrance groups into the julolidine donor // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2017. – Vol. 5. – P.1675–1684. [doi:10.1039/C6TC05414E]
8. Zhang C., Wang C., Dalton L. R., Zhang H., Steier, W. H. Progress toward Device-Quality Second-Order Nonlinear Optical Materials. 4. A Trilink High $\mu\beta$ NLO Chromophore in Thermoset Polyurethane: A “Guest–Host” Approach to Larger Electrooptic Coefficients // *Macromolecules*. – 2001. – Vol. 34. – iss. 2. – P. 253–261. [doi:10.1021/ma001561d]
9. Shi Z., Zhang X., Yang G., Su Zh., Cui Zh. Synthesis and characterizations of novel spindle-like terphenyl-type chromophores for non-linear optical materials // *Tetrahedron*. – 2011.- Vol. 67. – iss. 22. – P. 4110–4117. [doi:10.1016/j.tet.2011.03.108]

Научное издание

Современные аспекты химии

Сборник тезисов IX молодежной школы-конференции

Издается в авторской редакции
Компьютерная верстка: *Н. А. Ожегов, Д. И. Антонов*

Объем данных 4,83 Мб
Подписано к использованию 13.07.2022

Размещено в открытом доступе
на сайте www.psu.ru
в разделе НАУКА / Электронные публикации
и в электронной мультимедийной библиотеке ELiS

Издательский центр
Пермского государственного
национального исследовательского университета
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15