

**Московский государственный
университет
им. М.В. Ломоносова**

**Материалы
Международной конференции
студентов и аспирантов
по фундаментальным наукам**

«ЛОМОНОСОВ-2005»

(12-15 апреля 2005 года)

СЕКЦИЯ ХИМИЯ

ТОМ 2

Материалы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005». Секция «Химия», т. 2. М.: 2005.

С 12 по 15 апреля 2005 года в Московском Университете прошла Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005».

Цель конференции – развитие творческой активности студентов и аспирантов, привлечение их к решению актуальных задач современной фундаментальной науки, сохранение и развитие единого научно-образовательного пространства, установление контактов между будущими коллегами. Рабочие языки: русский и английский.

Undergraduate and Postgraduate Student International Conference in Fundamental Science “Lomonosov-2005”. Moscow State University. April 12-15, 2005.

The purposes of the conference are: developing the creative activities of undergraduate students, attracting them to solutions of the modern fundamental science actual problems, maintenance and developing the common space of science and education, establishing the contact between colleagues. Working languages are: Russian and English.

©Химический факультет МГУ, 2005 г.

Компьютерная вёрстка: Тимошин С.Е.



Фирма ChemBridge Corporation с 1993 года работает в области тонкого органического синтеза соединений для фармакологических исследований.

В лабораториях Фирмы проводятся научные исследования, связанные с тонким органическим синтезом и медицинской химией.

Активно применяются современные технологии, параллельный и комбинаторный синтез, компьютерное моделирование. В результате на фирме синтезируются сотни тысяч совершенно новых органических веществ.

Для поиска новых лекарственных соединений наши библиотеки химических веществ используют более 300 фирм, включая все ведущие фармацевтические корпорации США, Европы и Японии, где ChemBridge Corporation имеет свои представительства.

Для развития отечественной науки ChemBridge Corporation ежегодно проводит научные конференции и симпозиумы по органической химии. Фирма реализует программу грантов, направленную на выявление и поддержку талантливых молодых ученых. Учреждены стипендии для лучших студентов ведущих химических ВУЗов России.

Ежегодно в сотрудничестве с МГУ проводится Химическая Олимпиада для студентов и молодых ученых.

Адрес: Москва, Малая Пироговская ул., д.1, стр.5

Факс: (095) 956-49-48

Тел: (095)775-06-54, 246-48-11

www.chembridge.ru

International Symposium **ASDD** MOSCOW **05**

Advances in Science for Drug Discovery

CHEMISTRY - BIOLOGY - INFORMATICS

July 11 - July 16, 2005

Symposium will be held on River Ship Cruise
Moscow - Kiji - Valaam - St.Petersburg



International Organizing & Scientific Committee:

Chairman of the Symposium
Eugene Vaisberg,
CEO ChemBridge Corp.

Chairman of the Chemistry Track
Alex Polinsky, Ph.D.
Vice-President Pfizer

Chairman of the Biology Track
Andrei V. Gudkov, Ph.D.
Chairman, Dept. of Molecular Biology,
The Cleveland Clinic Foundation

Chairman of the Informatics Track
Ruben Abagyan, Ph.D.
Professor, The Scripps Research Institute

Committee Members:

Sergey Altshsteyn, ChemBridge Corp.
Eugene V. Koonin, Ph.D., NIH
Andrei Vasil'ev, Dr.Sci.,
Zelinsky Institute of Organic Chemistry
Galina Selivanova, Ph.D.,
Karolinska Institutet

Organized by



www.ChemBridge.ru

www.asdd.org

e-mail: asdd@chembridge.ru

tel.7-095-7750654 ext 1095

Оргкомитет секции "Химия" конференции "Ломоносов-2005"
благодарит за помощь в организации и проведении конференции:

- **Компанию "ChemBridge Corporation"**
- **Компанию "Акзо Нобель"**
- **Международный Благотворительный Научный Фонд
им. К. И. Замараева**
- **Российское отделение Общества Информационных Дисплеев
(Society of Information Display - SID)**
- **Международный фонд «Научная инициатива»**

Отделение «Катализ»

Состав жюри:

Смирнов А.В.	ст. н. сотр., к.х.н. - председатель
Пономарева О.А.	ст. н. сотр., к.х.н. - зам. председателя
Голубина Е.В.	н. сотр., к.х.н. - секретарь
Иванова И.И.	вед. н. сотр., д.х.н.
Локтева Е.С.	ст. н. сотр., к.х.н.
Романовский Б.В.	профессор, д.х.н.
Ростовщикова Т.Н.	вед. н. сотр., д.х.н.
Чернавский П.А.	профессор, д.х.н.
Чухрай Е.С.	вед. н. сотр., д.х.н.

В рамках работы отделения «Катализ» проводится конкурс студенческих научных работ на соискание стипендии Международного Благотворительного Научного Фонда им. академика К.И. Замараева. Стипендии присуждаются авторам, доклады которых были отмечены на конференции, имеющим хорошую успеваемость и не получающим на момент конкурса других именных стипендий.

ОСОБЕННОСТИ ЖИДКОФАЗНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 4–НИТРОДИФЕНИЛАМИНА

Антина Л.А., Шаронов Н.Ю., Лефедова О.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет

В настоящее время технологии, основанные на процессах жидкофазной каталитической гидрогенизации, позволяют организовать экологически чистое безотходное производство, сократить количество стадий синтеза, увеличить выход и степень чистоты целевого продукта.

Работа направлена на разработку синтеза 4-аминодифениламина (АФДА) – исходного соединения, используемого для получения эффективных стабилизаторов шин и резин нового поколения. Существующий синтез АФДА, основанный на химическом восстановлении 4–нитрозодифениламина соединениями серы, низко рентабелен из-за высокой стоимости нитрозосоединения, многостадийности производства, высокого расхода экологически опасного восстановителя. Альтернативным способом получения АФДА представляется его получение жидкофазной каталитической гидрогенизацией 4-нитродифениламина (НДФА). Гидрогенизацию НДФА проводили в реакторе закрытого типа с интенсивным перемешиванием жидкой фазы при атмосферном давлении водорода на скелетном никелевом катализаторе в водных растворах 2–пропанола и гидроксида натрия. В качестве контроля за составом реакционной среды на операциях конденсации и гидрогенизации использовали методы тонкослойной хроматографии и УФ–спектрометрии.

НДФА получали конденсацией 4-нитрохлорбензола с анилином в ксилоле в присутствии карбоната кальция и оксида меди, с последующей отгонкой компонентов растворителя, выделением и очисткой технического НДФА. При проведении синтеза варьировали: растворитель, соотношения реагентов, катализатор, температуру, время реакции; при этом выход НДФА изменялся от 30 % до 72 %.

Скорости гидрогенизации НДФА сложным образом зависели от состава растворителя 2–пропанол–вода, что связано с изменением сольватации и адсорбционной способности нитросоединения с ростом мольной доли спирта в растворе. Наиболее высокая селективность реакции по отношению к АДФА достигалась в водных растворах гидроксида натрия. Установлена количественная корреляция между константами скорости гидрогенизации и смещением максимума поглощения в УФ–спектрах водно–спиртовых растворов НДФА.

ДЕЗАКТИВАЦИЯ Zn-MFI КАТАЛИЗАТОРОВ АРОМАТИЗАЦИИ ПРОПАНА

Асаченко Е.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Ароматизация легких углеводородов на Ga- и Zn-MFI катализаторах является экономически важным процессом, находящимся на стадии промышленного внедрения в России. Одной из основных проблем этих катализаторов является их быстрая дезактивация вследствие коксообразования. Целью настоящей работы являлось: выявление основных факторов, влияющих на коксообразование на Zn-MFI катализаторах, а также идентификация активных центров, ответственных за этот процесс.

В качестве катализаторов использовали цеолиты типа MFI, модифицированные оксидом цинка, нанесенным методом пропитки по влагоемкости. Исследование ароматизации пропана проводили на проточной каталитической установке. С целью выбора оптимальных условий исследования дезактивации температуру реакции варьировали от 520 до 580°C, а массовую скорость подачи сырья от 0,55 до 2,2 г(пропана)/г(кат-ра)*ч. Образцы катализаторов до и после проведения реакции были охарактеризованы методами химического анализа, термогравиметрии, ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина, низкотемпературной адсорбции азота. Состав коксовых отложений, исследовался методом экстракции CH₂Cl₂, а также путем анализа соотношения C/H совмещенным методом ТГ и масс-спектрометрии.

Катализаторы Zn/MFI показали высокую конверсию пропана и низкую скорость дезактивации. В течение 15 часов работы падение конверсии составляло 5%. Несмотря на высокую стабильность работы на образцах образовывались значительные количества коксовых отложений (до 3%), имеющих полиароматический характер. Образование кокса приводило к частичной блокировке кислотных центров, однако объем пор катализаторов менялся незначительно. Увеличение скорости подачи сырья и увеличение температуры приводило к ускорению дезактивации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, INTAS (проект 03-51-5286) и НШ (проект 1275.2003.3).

ВЛИЯНИЕ НУКЛЕОФИЛЬНЫХ АГЕНТОВ НА АКТИВНОСТЬ β -ГАЛАКТОЗИДАЗЫ

Берегалов А.Е., Пилипенко О.С.

МГУ им. М.В. Ломоносова

Проведено сравнение аминокислотных последовательностей β -галактозидаз из различных источников с использованием программы AMPS и установлена степень идентичности ферментов, относящихся к различным семействам гликозил-гидролаз. Выявлено семь областей с идентичностью, превышающей 50% в каталитическом домене β -галактозидаз семейства 2, показано сохранение функциональных аминокислотных остатков, в том числе лигандов ионов Mg^{2+} в активном центре. Полученный результат позволил использовать данные по механизму действия бактериального фермента из *Escherichia coli* (наиболее изученная β -галактозидаза) при исследовании фермента из *Kluyveromyces lactis*, относящегося к тому же семейству и наиболее востребованному в настоящее время в промышленном производстве.

Проведено исследование влияния некоторых спиртов и катионов магния на активность β -галактозидаз *Escherichia coli* и *Kluyveromyces lactis*. Механизму действия β -галактозидазы соответствует трехстадийная кинетическая схема с образованием двух промежуточных соединений, фермент-субстратного комплекса и галактозил-фермента [1]. Соединения, обладающие нуклеофильными свойствами, конкурируют с молекулами воды и должны ускорять стадию дегалактозилирования. Активность фермента в присутствии метанола, бутандиола-1,4 или бутандиола-2,3 в 1.5 – 2.5 раза выше, причем метанол оказывает наибольшее влияние на активность β -галактозидазы. Присутствие катионов Mg^{2+} также активизирует оба фермента.

Использование двух синтетических субстратов β -галактозидазы: орто-нитрофенил- β -галактопиранозида (о-НФГ) и пара-нитрофенил- β -галактопиранозида (п-НФГ) показало, что реакцию с п-НФГ лимитирует стадия галактозилирования фермента, а реакцию с о-НФГ – стадия дегалактозилирования.

Рассчитаны константы связывания субстратов и каталитические константы по первому продукту реакции, орто- и пара-нитрофенолу.

1. Sinnott M.L. // Chem. Rev. 1990. V. 90. P. 1171-1202 / Catalytic Mechanisms of enzymic Glycosyl Transfer.

ГИДРОАЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА И ЭТИЛБЕНЗОЛА НА КАТАЛИЗАТОРАХ Ru/Ni/Beta

Бородина И.Б.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Повышение термической устойчивости полистирола путем введения в его состав молекул *n*- и *m*-фенилстирола является важной задачей. Однако получение данных мономеров путем прямого алкилирования бифенила в 4-этилбифенил с последующим дегидрированием в промышленных масштабах невозможно из-за сравнительной дороговизны бифенила и невысоких выходов целевого продукта.

В настоящей работе предложена принципиально новая схема получения пара- и мета- фенилстиролов через стадию гидроалкилирования бензола этилбензолом с образованием *n*- и *m*-этилциклогексилбензолов (ЭЦГБ).

В качестве катализатора для данного процесса был выбран цеолит H-Beta с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 35, 75 и 150, модифицированный соединениями Ru (1 мас.%) и Ni (0.5 мас%) методом пропитки по влагоемкости. Исследование физико-химических свойств катализаторов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота, химического анализа, ТПД аммиака, ТПВ водородом, а также ИК-спектроскопии адсорбированного СО. Каталитические свойства образцов исследовали в проточном реакторе при температуре 170⁰С, давлении 10 атм и WHSV в интервале 1 - 64 г/г*ч.

На основании кинетических данных был проведен анализ кривых селективности. Основным маршрутом реакции является парциальное гидрирование бензола и этилбензола в циклогексен и этилциклогексен, которые затем алкилируют этилбензол и бензол соответственно. Побочными процессами являются полное гидрирование с образованием циклогексана и этилциклогексана, крекинг и изомеризация циклогексильного кольца, а также более глубокое алкилирование с образованием производных ди- и трициклогексилбензолов.

Изучение влияния кислотных свойств Ru/Ni/H-Beta с разным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ на активность показало, что увеличение количества кислотных центров способствует протеканию реакций алкилирования и крекинга, снижению образования продуктов полного гидрирования, при этом селективность образования *m*-ЭЦГБ и *o*-ЭЦГБ увеличивается, а *n*-ЭЦГБ проходит через максимум. Оптимальным катализатором для получения целевых продуктов является Ru/Ni/H-Beta с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 75, на котором выход ЭЦГБ составил 23 %.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, INTAS (проект 03-51-5286) и НШ (проект 1275.2003.3).

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ЗАРОДЫШЕЙ КРИСТАЛЛОВ ЦЕОЛИТА MFI

Воронов А.С.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,

МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах

Перспективы использования мезопористых силикатов (МС) в качестве катализаторов превращений крупных органических молекул связаны, в первую очередь, с развитой пористой структурой с каналами 20-100 Å, образующими гексагональную упаковку. Распространение таких материалов ограничено их невысокой термо- и паростабильностью, также низкой кислотностью. Цеолитизация стенок пор МС определена в научных публикациях как один из наиболее эффективных способов регулирования стабильности и кислотности. Целью данной работы являлось изучение особенностей синтеза МС с использованием зародышей цеолита MFI.

Из реакционных смесей одинакового состава (Si/Al=45) были получены несколько серий МС, при синтезе которых варьировались температура (50, 100 и 150°C) и длительность образования зародышей (0-240 ч). Синтезированные образцы были изучены с использованием методов химического анализа, ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, рентгеновской малоугловой дифракции. Была также получена теоретическая зависимость изменения объема пор МС от толщины стенки пор.

Анализ химического состава образцов показал их идентичность: независимо от условий синтеза отношение Si/Al=48-53. ИК-спектры образцов показали, что полоса около 550 см⁻¹, свидетельствующая об образовании фазы MFI, присутствует только в спектрах образцов, прошедших обработку при 150°C либо на стадии формирования зародышей, либо на стадии образования мезопористой структуры. Из литературных данных известно, что размер зародышей кристаллов цеолитов составляет 20-25 Å, что в 3 раза превышает толщину стенки поры МС, полученного традиционными способами. С использованием малоугловой рентгеновской дифракции было показано, что в зависимости от температуры зародышеобразования толщина стенок мезопор в синтезированных материалах изменяется от 7 до 15 Å. Для образцов, прошедших обработку при 150°C, установлено, что изменение объема пор образцов хорошо согласуется с теоретической зависимостью величины объема пор от толщины стенки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, INTAS (проект 03-51-5286) и НШ (проект 1275.2003.3).

ОПТИМИЗАЦИЯ PtRu/C МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА

Гаврилов А.Н.¹, Симонов П.А.², Зайковский В.В.², Савинова Е.Р.²

¹МГУ им. М.В. Ломоносова,

²Институт катализа СО РАН

Одной из актуальных проблем современного материаловедения является создание высокоактивного стабильного анода для прямого метанольного топливного элемента. В настоящее время в качестве анодов используются биметаллические PtRu катализаторы, нанесенные на углеродные носители, чаще всего сажу Vulcan XC-72. Проведенные недавно исследования [1] показали, что закрепление PtRu частиц на саже Vulcan XC-72 не обеспечивает высокой степени использования катализатора, и продемонстрировали преимущества отечественных углеродных носителей класса Сибунит с низкой удельной поверхностью.

В настоящей работе исследовано влияние процентного содержания металла на углеродном носителе Сибунит-19П ($S_{\text{ВЕТ}} \sim 60 \text{ м}^2/\text{г}$) в интервале от 5 до 60% масс. на электрокаталитическую активность в окислении метанола и адсорбированного СО. Катализаторы готовили соосаждением из растворов $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 + \text{RuCl}_3$ (1:1). Для характеристики адсорбционного и окислительно-восстановительного поведения катализаторов измеряли вольтамперограммы в растворе 0.1М H_2SO_4 , а также вольтамперограммы и стационарные поляризационные кривые электроокисления метанола в этой среде. Истинную поверхность PtRu определяли по хемосорбции СО, размер частиц PtRu - методом электронной просвечивающей микроскопии, а их состав – методом элементного анализа с латеральным разрешением.

Найдено, что увеличение процентного содержания металла от 5 до 60% масс. приводит к увеличению размера частиц от 1.7 нм до 10 нм. Сравнительный анализ электрокаталитической активности показал монотонный сдвиг потенциала пика окисления монослоя СО в катодную область с увеличением содержания металла. При этом наблюдается также рост удельной активности для процесса электроокисления метанола (до 40% масс.), однако при дальнейшем увеличении содержания металла активность катализаторов уменьшается. Рост удельной активности сопровождается сужением петли гистерезиса при циклировании потенциала и замедлением падения тока на хроноамперограммах. Работа проводилась в рамках программы РАН-Водород.

1. V. Rao, P.A. Simonov, E.R. Savinova, G.V. Plaksin, S.V. Cherepanova, G.N. Kryukova and U. Stimming, accepted to J. Power Sources.

АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНОСПИРТЫ И ИХ КОМПЛЕКСЫ С МЕДЬЮ В РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПОЛИХЛОРОМЕТАНОВ К ОКТЕНУ-1

Гантман М.Г., Тарханова И.Г.

МГУ им. М.В. Ломоносова

Инициирование реакции присоединения CCl_4 к октену-1 2-(N-метиламино)-1-фенилэтанолом, 3-(N-метиламино)-1-фенилпропанолом-1, а также их комплексами с двухвалентной медью состава 1:1 приводит к селективному образованию 1,1,1,3-тетрахлорнонана с высокой конверсией олефина. Состав продуктов присоединения хлороформа зависит от природы инициатора: инициирование аминоспиртами протекает аналогично перекисному и приводит к образованию в основном 1,1,3-трихлорнонана. При использовании комплекса меди помимо указанного продукта в значительном количестве образуется 1,1,1-трихлорнонан, характерный продукт присоединения хлороформа к октену-1 в присутствии комплексов переходных металлов.

В присутствии аминоспирта кинетическое уравнение имеет вид: $w = k_{эфф} [L]$. В присутствии комплекса меди $w = k_{эфф} [CuLCl][C_8H_{16}]^{0.5}$ (L — аминоспирт). Такие различия мы объясняем разными механизмами инициирования в присутствии комплекса и аминоспирта. На основании хроматомасс-спектрометрических данных установлено, что взаимодействие CCl_4 с инициатором включает стадию диссоциации одной из связей при бензильном атоме углерода, о чем свидетельствует образование в качестве продуктов хлороформа, бензальдегида, метилфенилкетона. Таким образом, высокая активность ароматических аминоспиртов может быть обусловлена образованием на стадии инициирования относительно стабильного бензильного радикала. Высокую селективность реакции мы объясняем участием молекул инициатора в стадии передачи цепи.

Методом ЭПР в технике спиновых ловушек установлено, что исследуемая реакция протекает по радикальному механизму. В растворе инициаторов (перекись бензоила, аминоспирты, N-метилфенетиламин) в CCl_4 в присутствии спиновой ловушки (2-метил-2-нитропропана) зафиксировано образование трихлорметильных радикалов при комнатной температуре. Значение стационарной концентрации спин-аддукторов трихлорметила с ловушкой коррелирует с каталитической активностью инициатора.

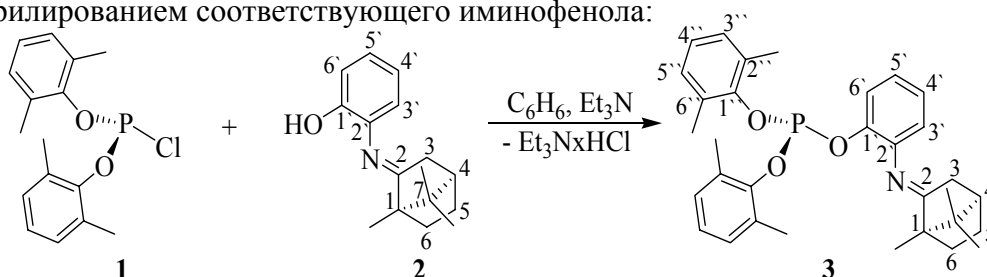
Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №03-03-32863.

НОВЫЕ *P,N*-БИДЕНТАТНЫЕ ФОСФИТЫ С ХИРАЛЬНЫМ КЕТИМИННЫМ ФРАГМЕНТОМ И *P,P,N,N*-ТЕТРАДЕНТАТНЫЕ ФОСФИТЫ

Жеглов С.В., Конкин С.И., Царев В.Н., Ширяев А.А., Даванков В.А., Гаврилов К.Н.

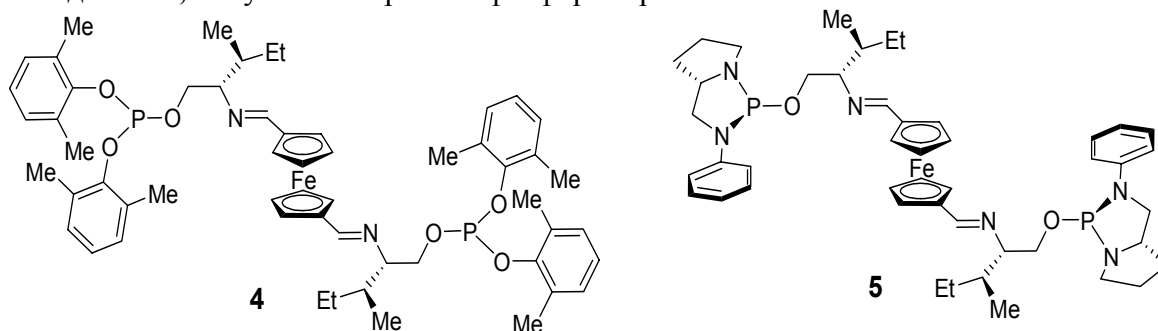
Рязанский государственный педагогический университет им. С.А. Есенина

До начала настоящего исследования фосфиты с кетиминным фрагментом не были известны. Новый *P,N*-бидентатный хиральный арилфосфит получен одностадийным фосфорилированием соответствующего иминофенола:

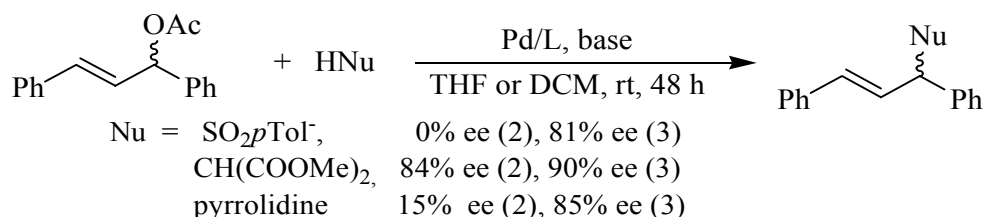


Показана возможность использования этих соединений в реакциях асимметрического аллильного замещения. В частности, в катализируемом палладием сульфонилировании 1,3-дифенилаллилацетата *n*-толуолсульфинитом натрия достигается до 73% ee, в алкилировании 1,3-дифенилаллилацетата диметилмалонатом – до 94% ee. При этом новый фосфитный лиганд обеспечивает гораздо большую энантиоселективность, чем описанные в литературе фосфиновые аналоги.

Соединения второго типа интересны своей способностью, в зависимости от мольного отношения лиганд/металл, реализовывать как *P,N*-, так и *P,P*-бидентатный типы связывания с центральным атомом. В свою очередь, это может оказывать определяющее влияние на каталитическую активность и энантиоселективность. Лиганды **4** и **5**, полученные прямым фосфорилированием



соответствующего иминоспирта в растворе бензола, были протестированы в Pd – катализируемых реакциях образования C* -C, C* -N и C* -S связей.



НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ Pt-CeO_x, ПОЛУЧЕННЫЕ ОКИСЛЕНИЕМ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

Зосимова П.А.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Системы Pt-CeO_x являются активными катализаторами целого ряда промышленных процессов. Отмечено, что взаимодействие платины с оксидом церия повышает ее стабильность к отравлению соединениями серы. Для приготовления таких систем применяется метод пропитки, который, однако, не позволяет контролировать гомогенность распределения фаз по поверхности носителя и обеспечивать непосредственный контакт платины с оксидом церия.

В настоящей работе предложен новый способ получения катализаторов Pt-CeO_x из их интерметаллидов, состоящий в селективном окислении церия и образовании высокодисперсных частиц платины, непосредственно контактирующих с оксидом церия. Каталитические свойства образцов изучены в модельной реакции гидрирования толуола в присутствии H₂S. Физико-химические свойства охарактеризованы методами РФА *in situ*, СЭМ/ЭДС, ТЭМ, ТПР H₂ и РФЭС.

Методом РФА *in situ* установлено, что окисление церия начинается уже при 300°C, дальнейшее повышение температуры до 600°C не приводит к изменениям фазового состава системы, однако при этом происходит увеличение размера частиц платины от 6 до 11 нм.

Методами СЭМ и ТЭМ/ЭДС показано, что Pt находится в двух состояниях: в виде металлической платины и совместных структур Pt-CeO₂. Присутствие двух типов активных центров подтверждается и каталитическими данными. На кривых дезактивации, отражающих зависимость конверсии толуола от количества поданного H₂S, наблюдается два линейных участка. На первом этапе происходит резкое снижение каталитической активности, но при достижении конверсий толуола 20-30%, падение активности образцов существенно замедляется. По данным энерго-дисперсионного анализа образцов, дезактивированных сероводородом, накопление серы происходит преимущественно на частицах металлической платины, в то время как на поверхности совместных структурах Pt-CeO₂ присутствие серы практически не обнаруживается.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, INTAS (проект 03-51-5286) и НШ (проект 1275.2003.3).

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Кабков А.А., Кожемякин И.В.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Экологизация моторных топлив ограничивает содержание ароматических углеводородов (не более 55 % масс.) и бензола (не более 5 % масс.) и требует обеспечения их высокого октанового числа.

Решение данной проблемы возможно путем совершенствования процесса риформинга и применения катализаторов с высокими изомеризующими способностями, так как углеводороды изостроения повышают октановое число бензинов.

В работе исследован каталитический риформинг н-гексана и фракции 85-180°C в интервале температур 300-400-500°C, объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹, при атмосферном давлении без циркуляции водородсодержащего газа. Изучены закономерности протекания основных реакций риформинга на алюмоплатинорениевом и цеолитных катализаторах. Установлено, что на данных катализаторах происходит образование углеводородов изостроения, содержание которых максимально при T=300°C и селективность по изомеризации на ЦВК-III почти в 2 раза больше, чем на ZSM-5. С повышением температуры количество изомеров в катализате значительно снижается за счет преобладания реакций, приводящих к образованию ароматических углеводородов и газообразных продуктов конверсии н-гексана.

Кинетические закономерности конверсии н-гексана на цеолитных катализаторах рассчитаны несколькими методами: по уравнению Фроста, и способом расчета наблюдаемой энергии активации, предложенным Панченковым Г.М. и Жоровым Ю.М., базирующимся на использовании экспериментальных кривых зависимости глубины превращения (x) от скорости подачи реагирующего вещества (n₀). Полученные по методу Фроста и Панченкова значения кажущейся энергии активации н-гексана практически совпадают между собой. Энергия активации общего превращения н-гексана совпадает по обоим методам расчета (97,28 и 83,22 для ЦВК-III-895 и ZSM-5 соответственно), по реакции дегидроциклизации все же различаются между собой - по методу Фроста немного побольше, чем по по кривым $x = f(n_0)$.

Таким образом, показаны пути экологизации моторных топлив путем увеличения изомеризующей активности катализаторов. Установлены кинетические закономерности превращения н-гексана на высококремнистых цеолитных катализаторах.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЯ

Качевский С.А., Голубина Е.В., Локтева Е.С.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, kachevskysa@kge.msu.ru

Биметаллические катализаторы на основе палладия с добавлением неблагородного металла (Ni, Fe, Co) используются для проведения широкого круга химических превращений, таких как изомеризация углеводородов, гидрирование олефинов, гидродехлорирование, окисление CO. Добавление второго металла, как правило, приводит к увеличению активности катализатора. Поиску истинных причин этого явления уделяется большое внимание в научном мире.

В работе изучали мультифазное гидродехлорирование (ГДХ) полихлорированных бензолов в присутствии Pd-содержащих катализаторов с добавлением второго металла (Ni, Fe, Cu, Co), нанесенных методом пропитки носителя растворами нитратов соответствующих металлов на активированный уголь (общее содержание металлов 10% при соотношениях 4:1, 1:1 и 1:4), а также на ультрадисперсный алмаз (УДА) (содержание металлов 10%, соотношение металлов 1:1).

Все изученные биметаллические катализаторы оказались активными в мультифазном ГДХ трихлорбензола. Из катализаторов, нанесенных на активированный уголь, наиболее активными оказались биметаллические катализаторы Pd-Ni/C. При увеличении концентрации палладия в образцах от 2% до 5% и 8%, степень превращения ТХБ после 150 мин. реакции увеличивалась от 86% до 92% и 100%, соответственно. Было показано, что в некоторых случаях возможна замена до 40% Pd на другой металл без существенной потери активности. Скорость гидродехлорирования ТХБ в присутствии катализаторов, нанесенных на УДА, оказалась очень высокой. К примеру, глубина превращения ТХБ в присутствии 5%Ni5%Pd/УДА достигала 100% уже после 50 мин. реакции.

На активность катализаторов сильно влияет кислотность пропитывающих растворов прекурсоров. На основании данных термопрограммируемого восстановления и измерения намагниченности было показано, что pH раствора при пропитке влияет на степень взаимодействия металлов в катализаторе.

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ НА МАРГАНЕЦОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА

Киреев А.С.¹, Ткаченко И.С.²

¹*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*

²*МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет*

Известно, что лучшими деструкторами озона являются марганецоксидные (МОК) катализаторы, в том числе и гопкалит. Однако активность последнего в реакциях разложения остаточного озона в присутствии паров воды значительно снижается, т.е. вода является каталитическим ядом. В связи с этим исследование адсорбционных взаимодействий в системах «МОК-вода» представляет значительный интерес не только с теоретической, но и с практической точки зрения.

Цель настоящей работы - исследование равновесной адсорбции паров воды при температуре 293 К. Объектами исследования были гранулированные катализаторы, полученные с использованием метода экструзионного формования. Их основу составляли MnO_2 и CuO , взятые в соотношении 4:1. В качестве связующего вещества (10 % мас.) использовали бентонитовую глину (обр. № 1 – аналог промышленного гопкалита типа ГФГ) и оксид кальция (обр. № 2).

Изотермы адсорбции для обеих образцов можно отнести ко II типу по классификации БДДТ, при этом обр. № 1 проявляет более высокую адсорбционную способность. Экспериментальные данные линейризуются в рамках модели БЭТ в интервале равновесных давлений паров адсорбата 0,02-0,3 р/р₀. Это позволяет рассчитать для образцов №№ 1 и 2 значение емкости монослоя: $2,1 \pm 0,2$ и $1,5 \pm 0,1$ ммоль/г, соответственно, а также величину константы С: 100 и 70, соответственно.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что на адсорбционные свойства марганецоксидных катализаторов заметное влияние оказывает связующее. Бентонитовая глина представляет собой достаточно инертное вещество – слабую твердую кислоту, в то время как CaO является химически активным твердым основанием. Можно предположить, что оксид кальция при взаимодействии с каталитической основой подавляет адсорбционные центры в большей степени, нежели бентонитовая глина.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ Cu-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ ВОЗДЕЙСТВИЮ ЭЛЕКТРОГИДРАВЛИЧЕСКОГО УДАРА

Кожемякин И.В.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Нефтеперерабатывающая промышленность является одной из важнейших отраслей обеспечивающих энергетические потребности мира. Ведущее значение катализа в осуществлении химических превращений углеводородного сырья обеспечивает, высокую экономическую эффективность, экологическую чистоту получаемых энергоносителей. В связи с этим поиск высоко эффективных, активных и селективных катализаторов процесса является весьма актуальной задачей.

С целью повышения каталитической активности в процессе приготовления катализаторов Кт используют различные методы изменения структуры поверхности и ее состава: механохимическую активацию, облучение поверхности и ультразвуковое воздействие, обработку в низкотемпературной плазме, в зоне тлеющего разряда и под действием СВЧ-излучения. Практически все указанные выше физические воздействия сосредоточены в электрогидравлическом эффекте (ЭГУ), открытым Юткиным. Нами ведутся работы по установлению воздействия этого эффекта на формирование медьсодержащих гетерогенных каталитических систем, отличающихся высокой активностью в процессе риформинга углеводородов.

Исследовано воздействие (ЭГУ), на изменения структуры поверхности катализатора (2,5 % Cu +0,1 % Pt/Al₂O₃) и ее состава. Результаты превращения н-гексана в присутствии Cu,Pt/Al₂O₃ (ЭГУ) представлены в таблице. Установлено, что обработка исходной каталитической системы ЭГУ на стадии пропитки приводит, к возрастанию выхода целевого продукта - бензола с 30,8 до 64,1 мас. % при T=550°C.

Таблица. Результаты превращения н-гексана на 2,5% Cu 0,1% Pt/Al₂O₃ катализаторе (числит.) и обработанном ЭГУ (знамен.)

T, °C	V _{об.} , ч ⁻¹	Состав продуктов превращения, мас.%					
		ΣC ₁ -C ₂	ΣC ₁ -C ₅	i-C ₇	C ₅ -ДГЦ	C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₄
450	2.1	1.4 / 0.1	6.8 / 0.2	9.9 / -	23.9 / 0.3	22.4 / 36.3	35.6 / 63.1
500	2.4	3.3 / 0.2	10.7 / 0.4	9.5 / -	22.8 / 0.5	23.9 / 50.1	29.8 / 48.8
550	2.2	6.0 / 1.2	18.1 / 4.0	4.7 / -	13.4 / 0,9	30.8 / 64.1	27.0 / 29.8

Особенностью полученного катализатора является снижение реакции гидрокрекинга, что также увеличивает селективность процесса риформинга н-гексана по реакции ароматизации.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В РЕЦИРКУЛЯЦИОННОМ РЕАКТОРЕ

Козлова Е.А.

Новосибирский государственный университет

В настоящее время остро стоит проблема очистки воды от разнообразных загрязнений. Многие загрязнители, такие как пестициды и детергенты, а также некоторые боевые отравляющие вещества, относятся к фосфоорганике. Фотокаталитическое окисление фосфоорганических веществ в водных суспензиях диоксида титана является эффективным и дешевым методом очистки воды. Наши исследования проводились с аналоговым веществом для ядовитой фосфоорганики диметилметилфосфонатом (ДММФ).

Первым этапом нашей работы было приготовление активного фотокатализатора путем модификации стандартного TiO_2 Degussa P25 благородными металлами – Pt и Pd, а также обработки серной кислотой. Платинированный катализатор показал активность в 3 раза большую, чем исходный катализатор.

Следующим этапом нашей работы было изучение влияния увеличения размера реактора на скорость окисления фосфоорганики. Мы перешли от исследований в стакане с объемом суспензии 150 мл к рециркуляционному реактору объемом 3 л. Окисление ДММФ в рециркуляционном реакторе проводилось с катализатором, нанесенным на пористый носитель и в суспензии, с продувкой воздухом и без нее. Было показано, что максимальная скорость окисления ДММФ достигается при проведении реакции с нанесенным катализатором с продувкой воздухом. Ранее нами было показано, что кинетические зависимости окисления ДММФ в водных суспензиях диоксида титана подчиняются уравнению Ленгмюра-Хиншельвуда [1]. Кинетические зависимости окисления в рециркуляционном реакторе также хорошо аппроксимируются данной моделью. Константы, рассчитанные для этих двух случаев, совпадают. Это хороший результат, так как при переходе от суспензии к нанесенному катализатору скорость окисления может падать. Нанесенный катализатор более удобен для использования из-за легкости отделения его от реакционной смеси и его более высокой стабильности, чем суспензии.

Работа выполнена при поддержке программы финской “Russia in Flux” project No.2088134.

1. Е.А.Козлова, Р.Г.Смирнотис, А.В.Воронцов, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 162 (2004) 503-511.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ МИКРОМЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Коннов С.В., Воронов А.С.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Создание новых микро-мезопористых катализаторов нефтепереработки и нефтехимии, сочетающих как свойства цеолитов (широкий спектр кислотных центров, высокая термо- и термостабильность), так и мезопористых материалов (порами большого диаметра, обеспечивающие транспорт молекул реагентов и продуктов реакции) является важной и актуальной задачей.

Целью данной работы являлось исследование каталитических свойств нового типа микро-мезопористых материалов, полученных с использованием зародышей кристаллов цеолита MFI в реакциях крекинга изопропилбензола (ИПБ) и 1,3,5-триизопропилбензола (ТИПБ).

Образцы микро-мезопористых материалов с различным содержанием микропор были синтезированы из зародышей кристаллов цеолита MFI, полученных при температуре 50-150°C в течение 0-120 ч. Температура образования мезопористой структуры составляла 100-150°C. Полученные образцы были охарактеризованы методами химического анализа, ИК спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, ТПД аммиака, СЭМ.

Каталитические свойства образцов были исследованы в модельных реакциях крекинга ИПБ и 1,3,5-ТИПБ в проточном реакторе при температуре 300°C, WHSV=1.1 ч⁻¹ и мольном разбавлении азотом в соотношении ИПБ (ТИПБ) : N₂ = 1 : 5. Термопарообработку проводили при 600°C в течение 4 ч.

Было показано, что цеолит MFI не активен в крекинге 1,3,5-ТИПБ в связи с недоступностью кислотных центров структуры MFI для крупных молекул 1,3,5-ТИПБ, тогда как мезопористый алюмосиликат не активен в крекинге кумола из-за низкой силы кислотных центров. Увеличение доли микропор приводит к повышению активности микро-мезопористых материалов в реакции крекинга кумола и снижению активности в реакции крекинга 1,3,5-триизопропилбензола. Также установлено, что изученные материалы более устойчивы к термопарообработке по сравнению с мезопористыми молекулярными ситами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, INTAS (проект 03-51-5286) и НШ (проект 1275.2003.3).

МУЛЬТИФАЗНОЕ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЕ ТРИХЛОРБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ Pd/(ZrO₂+Al₂O₃)

Коротков А.В., Голубина Е.В., Локтева Е.С., Туракулова А.О.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Многие из хлорорганических соединений оказывают вредное влияние на здоровье людей, в том числе канцерогенное, и с трудом разлагаются в естественных условиях. Поэтому переработка галоген содержащих отходов органических производств продолжает оставаться на сегодняшний день одной из наиболее важных проблем катализа. Наиболее перспективным методом переработки галогенорганических отходов можно считать гидродехлорирование, или гидрогенолиз. Наряду с экологической безопасностью он обеспечивает в ряде случаев регенерацию исходного сырья или селективное получение других полезных продуктов.

В работе использовали 2% Pd, нанесенного на оксид циркония, модифицированный 1, 5 и 10% Al₂O₃. Носители готовили соосаждением из растворов солей аммиака при pH = 9 с последующим прокаливанием при температуре кристаллизации тетрагональной фазы. Катализаторы готовили методом осаждения гидроксида палладия на носитель из рассчитанного количества раствора PdCl₂. Затем образцы прокаливали при 350°C и восстанавливали водородом в течении часа при 400°C.

Методами ДТА и РФА показано, что модификация оксидом алюминия приводит к стабилизации тетрагональной фазы ZrO₂.

Каталитическую активность изучали в мультифазном гидродехлорировании 1,3,5-трихлорбензола (ТХБ). Реакционная среда состояла из водного раствора щелочи, раствора ТХБ в изооктане, гетерогенного катализатора, H₂ и агента межфазного переноса.

Продуктами превращения 1,3,5-трихлорбензола были дихлорбензол, хлорбензол и бензол. Их определяли количественно методом ГЖХ с использованием внутреннего стандарта (нонана). На основании полученных экспериментальных данных были построены кинетические кривые, из которых в предположении реакций первого порядка были получены константы скорости реакций для каждого катализатора.

Было выяснено, что наибольшая скорость гидродехлорирования наблюдается при использовании в качестве катализатора 2%Pd/(ZrO₂+1%Al₂O₃). В этом случае, уже по истечении 35 мин в органической фазе присутствует только один продукт – бензол.

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ФАЗАХ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В ЦЕОЛИТНЫХ МАТРИЦАХ

Маерле А.А.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Высокодисперсные оксиды железа являются перспективными катализаторами окисления. При уменьшении размеров активной фазы до 1-5 нм (нанокластеров) наблюдается резкое возрастание активности катализаторов. Однако вещество в нанокристаллическом состоянии является метастабильным и склонно к агрегации, которой можно избежать при его стабилизации в порах инертной матрицы.

В связи с этим в данной работе предпринята попытка синтезировать нанокластеры оксида железа непосредственно в порах носителей NaY, MCM-41 и SiO₂. В качестве прекурсора использовали трехъядерный додекакарбонил железа Fe₃(CO)₁₂, который вводили методом пропитки с последующим высушиванием и прокаливанием при 550°C. Содержание железа во всех образцах составляло 0,1-1 мас.%. Относительный размер частиц оксидов Fe определяли методами ТПВ-H₂ и УФ-спектроскопии. Активность образцов изучали в модельной реакции окисления метанола при 250°C.

По данным ТПВ-H₂ для всех образцов наблюдается сдвиг максимумов в область более высоких температур по сравнению с индивидуальным оксидом, что свидетельствует о высокой дисперсности оксида Fe в нанесенных образцах. Оценка расхода водорода, пошедшего на восстановление, дает величину существенно превышающую стехиометрический расход водорода, причем расход водорода становится равен стехиометрическому при содержании железа около 1 мас.% для различных носителей. Обнаруженный эффект может быть обусловлен ультрадисперсным состоянием оксида железа.

Размерный эффект проявляется также и в каталитическом окислении метанола. С ростом содержания железа от 0,1 до 1 мас.% каталитическая активность, отнесенная к одному атому Fe, заметно снижается, что связано с увеличением размера оксидных частиц и как следствие с уменьшением доли поверхностных атомов железа, принимающих участие в каталитическом окислении.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, INTAS (проект 03-51-5286) и НШ (проект 1275.2003.3).

ВАЛЕНТНОЕ И КООРДИНАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ АТОМОВ Co В НАНОФАЗАХ КОБАЛЬТАТОВ ЛАНТАНА

Макшина Е.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Смешанные оксиды La и Co (кобальтаты LaCoO_3) благодаря высокой подвижности структурного кислорода являются перспективными катализаторами окислительных процессов. Однако объемные фазы кобальтатов со структурой перовскита обладают слишком малой поверхностью, чтобы конкурировать с традиционными катализаторами окисления. В настоящей работе предпринята попытка ее существенного увеличения путем *in-situ* синтеза нанофазы LaCoO_3 непосредственно в порах молекулярного сита MCM-41.

Сравнение полученных образцов как катализаторов окисления метанола показало, что активность нанофазы LaCoO_3 на два порядка выше, чем объемной. Такое различие невозможно объяснить только увеличением удельной поверхности каталитически активного кобальтата лантана. В связи с этим нами было исследовано состояния атомов Co в составе нанесенного кобальтата методами EXAFS, РФЭС и ЭПР.

Анализ ближней тонкой структуры спектра XAFS показало, что в нанесенном образце средняя степень окисления кобальта близка к $2+$, тогда как в индивидуальном перовските она равна $3+$. В тоже время, форма пика поглощения свидетельствует об отсутствии частиц Co_3O_4 в образце $\text{LaCoO}_3/\text{MCM-41}$. Необходимо отметить, что в случае нанесенного кобальтата полосы в спектре сильно уширены и такой вид спектра обусловлен либо слишком малым размером частиц, либо существенным структурным беспорядком в частицах нанесенных кобальтатов. Данные РФЭС также показывают, что в отличие от объемного LaCoO_3 , кобальт в нанофазе кобальтата находится, главным образом, в состоянии Co^{2+} , хотя возможно присутствие и некоторого количества Co^{3+} . Наконец, спектры ЭПР нанесенного кобальтата свидетельствуют о том, что парамагнитные ионы Co^{2+} в составе нанофазы LaCoO_3 имеют октаэдрическую координацию к атомом кислорода, которая характерна для объемных перовскитных структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы поддержки ведущих научных школ РФ (НШ №1275.2003.3), программы Л.Эйлера Немецкой Службы Академических Обменов и фирмы ХАЛДОР ТОПСЕ А/О.

СОКАТАЛИЗ В МЕЖФАЗНОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ДЕГИДРОБРОМИРОВАНИЯ 1,2-ДИБРОМ-1-ФЕНИЛЭТАНА

Мамонтова Ю.В.

Тюменский государственный университет

Реакции элиминирования находят широкое применение в области синтеза современных полимерных материалов и пластмасс, лекарственных препаратов, поверхностно-активных веществ, химических добавок и композиций, применяемых для повышения нефтеотдачи пластов.

Повышение эффективности реакций элиминирования для различных субстратов представляется возможным за счет применения в межфазнокаталитических реакциях смеси различных катализаторов межфазного переноса, а также применения сокатализаторов - органических соединений кислотно-основной природы (спирты, фенолы, амины и др.) [1-3].

В данной работе изучено влияние добавок липофильных спиртов на эффективность модельной реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана в двухфазных системах «жидкость/жидкость» и «жидкость/твердое тело» в присутствии бромидов тетраалкиламмония в качестве основного межфазного катализатора.

Установлено, что промотирующее действие спиртов увеличивается в ряду: н-бутанол \approx изопропанол < бутандиол – 1,4 < трет-бутанол < диметилэтилкарбинол. Увеличение липофильности межфазного катализатора способствует экстракции алколят-иона вглубь органической фазы.

Разработана эффективная методика синтеза фенилацетилена с выходом не менее 75% в мягких условиях: $t=70^{\circ}\text{C}$, $\tau=8\text{мин}$, в двухфазной системе «жидкость/твердая фаза», в качестве субстрата использовался раствор 1,2-дибром-1-фенилэтана в толуоле, твердой фазой служила мелкоизмельченная просеянная через сито калиевая щелочь, межфазный катализатор - тетраоктиламмоний бромид, в качестве сокатализатора использовался третичный спирт – диметилэтилкарбинол.

1. Сировский Ф.С., Мочалов В.Н., Панова М.В. // Успехи химии. – 1991. – Т.60. – Вып. 4. – С. 714–735.
2. Савелова В.А., Вахитова Л.Н. // Изв. Ак. наук. Серия химическая. – 1995. – № 11. – С. 2108–2114.
3. Шаванов С.С., Толстикова Г.А., Шутенкова Т.В., Викторова Г.А. // ЖОХ. – 1987. – Т. 57. – Вып. 7. – С. 1587–1594.

СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ И ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ИХ АКТИВНОСТЬ

Никульшин П.А., Еремина Ю.В.

Самарский государственный технический университет

Сердцевиной науки о катализе являются научные основы предвидения каталитического действия. Именно этот раздел должен отвечать на вопрос о роли отдельных компонентов и фаз в катализаторах, об их оптимальном соотношении, сочетании и распределении. Однако задача практической реализации таких рекомендаций крайне сложна и эмпирическим путем не может быть решена в оптимальном исполнении. Эта задача является основой для раздела научных основ приготовления катализаторов.

Катализаторы являются основами многих процессов нефтепереработки. Поэтому весьма актуальным становится вопрос о разработке катализаторов гидроочистки, активных как в реакциях гидродесульфирования, так и гидрирования. Имеет место выбор в качестве добавок таких соединений, которые смогли бы обеспечить, как структурное, так чисто химическое модифицирование поверхности катализатора. Поэтому данная работа посвящена синтезу катализаторов гидроочистки и исследованию влияния модифицирующих добавок ванадия и гетерополисоединений Mo и W на их активность.

Синтезированные катализаторы испытывались на лабораторной проточной установке под давлением водорода в процессе гидроочистки реального сырья – легкого газойля коксования. Установлено, что введение гетерополисоединений увеличивает каталитическую активность катализаторов, по сравнению со стандартным катализатором: степень гидродесульфирования на катализаторе, приготовленным из кремнемолибденовой кислоты, выше, чем на стандартном, в среднем на 6,3%, степень гидрирования полициклических ароматических углеводородов выше на 12% при низких температурах. Применение модифицирующих добавок ванадия в количестве 0,5% мас. позволяет получить высокоактивный катализатор гидроочистки, степень гидродесульфирования на котором достигает 94%, а степень гидрирования – 57%. Таким образом, в ходе проделанной работы показана возможность увеличения каталитической активности катализаторов гидроочистки, применяя изученные модифицирующие добавки.

**КИНЕТИКА ГИДРОКАРБАЛКОКСИЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА
М-КРЕЗОЛОМ ПРИ КАТАЛИЗЕ ФОСФИНОВЫМ КОМПЛЕКСОМ
ПАЛЛАДИЯ**

Носова Н.М., Асташина Е.В.

Тульский государственный университет

Одним из перспективных способов получения сложных эфиров является реакция гидрокарбалкоксилирования алкенов. Несмотря на повышенный интерес к этим реакциям, многие аспекты механизма их протекания остаются неясными из-за сложности каталитических систем и взаимосвязанного влияния различных факторов. В данном сообщении представлены результаты кинетических исследований реакции гидрокарбалкоксилирования циклогексена м-крезолом, при катализе системой Pd(PPh₃)₂Cl₂ - п-толуолсульфокислота – трифенилфосфин. Отметим, что циклогексен как субстрат обладает химически эквивалентными реакционными центрами, что делает реакции гидрокарбалкоксилирования с его участием удобными моделями для исследования.

Кинетику реакции гидрокарбалкоксилирования изучали в автоклаве с мешалкой в диапазоне температур 368-388 К. Анализ реакционной массы проводили методом ГЖХ.

В результате проведённых исследований установлены первый порядок по циклогексену и нелинейная зависимость скорости реакции от [Pd(PPh₃)₂Cl₂], свидетельствующая о снижении активности катализатора с ростом его концентрации. Показано, что зависимости скорости реакции от концентрации м-крезола описываются степенной функцией $k_{эф} = k[m\text{-}C_6H_4OH]^n$, причём n снижается с ростом температуры. Полученные данные интерпретированы в рамках двух моделей гидридного механизма гидрокарбалкоксилирования. Первая предполагает смену скорость-определяющей стадии процесса с ростом концентрации м-крезола, вторая – обратимую дезактивацию катализатора посредством лигандного обмена одного из интермедиатов каталитического цикла с м-крезолом. Показана кинетическая неразличимость этих моделей. На основе анализа активационных параметров сделан выбор в пользу второй модели. Снижение активности катализатора с ростом его концентрации трактуется с точки зрения обратимого превращения его мономерных форм в неактивные полиядерные формы.

АКТИВАЦИИ ПРОПАНА НА КИСЛОТНЫХ И Zn-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТАХ ПО ДАННЫМ ИК И ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ *IN SITU*

Ордомский В.В., Колягин Ю.Г.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Zn-содержащие цеолиты являются перспективными катализаторами ароматизации пропана. Исследованию превращения пропана на этих каталитических системах посвящено большое количество работ. Однако механизм начальной стадии превращения пропана до сих пор остается предметом дискуссий. В настоящей работе проведено исследование начальных стадий активации пропана методами ИК спектроскопии и спектроскопии ЯМР на ядрах ^{13}C . Исследования проводились непосредственно в ходе каталитической реакции “in situ”.

В качестве модельных катализаторов использовались MFI(Si/Al=35), Zn/MFI и Zn/силикалит, с содержанием цинка 8% масс. Металл-содержащие катализаторы были получены пропиткой исходного цеолита MFI(35) водным раствором $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ с последующим прокаливанием. Кинетику превращения пропана исследовали в проточном реакторе при температуре 450°C и массовых скоростях подачи от 1,5 до 150 час^{-1} . ИК-спектры регистрировались на приборе Protégé 460 FT-IR в статических и проточных условиях. ЯМР эксперименты проводились в запаянных ампулах с катализатором и адсорбированным мечеными реагентами на спектрометре ADVANCE-400 с рабочей частотой по ^{13}C – 100МГц .

Полученные кинетические данные, свидетельствуют о том, что основным первичным процессом на Zn содержащем цеолите типа MFI является дегидрирование пропана, в то время как на кислотном цеолите – крекинг с образованием метана и этилена. Изучение начальных стадий адсорбции и активации пропана на Zn/MFI и Zn/силикалите методами ИК и ЯМР показали, что дегидрированию пропана предшествует его диссоциативная адсорбция на цинковых центрах с образованием OH-групп и цинкпропильных фрагментов, которые затем превращаются в пропилен, адсорбированный в виде σ -комплекса на том же центре. Сопоставление полученных данных с результатами экспериментов по исследованию диссоциативной адсорбции водорода показало, что в диссоциативной адсорбции пропана участвует лишь небольшая часть наиболее сильных Zn-содержащих центров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, INTAS (проект 03-51-5286) и НШ (проект 1275.2003.3). Колягин Ю.Г. благодарит фирму Haldør Topsøe за предоставленную стипендию.

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ПЕРОКСИДАЗЫ В РЕАКЦИЯХ СОВМЕСТНОГО ОКИСЛЕНИЯ ФЕРРОЦИАНИДА КАЛИЯ И ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА

Перетолчин Д.В.

Якутская государственная сельскохозяйственная академия

Пероксидаза является самым распространенным ферментом живых организмов. Катализирует реакции оксигеназного, оксидазного и пероксидазного окисления субстратов. Участвует в реакциях индивидуального и совместного окисления неорганических и органических соединений. Среди субстратов фермента встречаются функционально активные соединения (ИУК, НАДН, аскорбиновая кислота, флавоноиды, фенотиазины и др.). В живых организмах пероксидаза вероятнее всего катализирует реакции совместного окисления субстратов. Экспериментами *in vitro* показано [1], что при совместном окислении различных субстратов пероксидазы наблюдаются эффекты взаимной активации и ингибирования. При этом ингибирование либо имеет конкурентный характер, либо связано с дифференцированным окислением субстратов в присутствии пероксидазы. Тогда как субстрат-субстратная активация сопровождается ускорением окисления медленно окисляемого субстрата быстро окисляемым [2]. Мы изучили реакции совместного пероксидазного окисления ферроцианида калия и дигидрохверцетина при рН 4,5-8,0. Предварительно было показано, что по данным реакций индивидуального окисления их можно было отнести к медленно окисляемым субстратам пероксидазы. Однако исследование реакций совместного окисления ферроцианида и дигидрохверцетина при рН 4,5-7,0 позволили выявить активирующее действие дигидрохверцетина, которое проявлялось в синергистическом типе активации. Данный тип активации наблюдается только в том случае, если связывание активатора в активном центре фермента, увеличивает сродство фермента к субстрату, проявляемое в понижении величины константы связывания. Предварительное связывание дигидрохверцетина улучшало последующее связывание ферроцианида в 1,4-13,3 раза, с максимумом при рН 6,5. Тогда как при $\text{pH} \geq 7,5$ происходило окисление только дигидрохверцетина, при этом ферроцианид не оказывал влияния на процесс его пероксидазного окисления.

1. Угарова Н.Н., Лебедева О.В., Савицкий А.П. Пероксидазный катализ и его применение. М.: МГУ, 1981. 92 с.
2. Лебедева О.В., Угарова Н.Н. // Известия РАН. Сер. химическая. - 1996. - № 1. - С. 25-32.

ТЕСТИРОВАНИЕ Pt-КОНТАКТОВ РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Полубоярцев Д.С.

Томский политехнический университет

Процесс каталитического риформинга в варианте платформинг используется в мировой нефтепереработке уже 50 лет. Его мощности в структуре мирового нефтеперерабатывающего комплекса составляют 12,5 % от первичной перегонки нефти, т.е. вся негативная бензиновая фракция 85-180 °С подвергается риформингу, а в России – 10,7 %. Очевидно, что уровень технологии процесса, его техническая и экономическая эффективность во многом определяют эффективность нефтепереработки в целом. По этим причинам понятно то внимание, которое уделяется в экономически развитых странах совершенствованию технологий риформинга и разработке более эффективных катализаторов.

С использованием нестационарной кинетической модели, построенной, на основе физико-химических закономерностей превращения углеводородов в процессе риформинга, выполнены следующие исследования: 1) методом решения обратной кинетической задачи, поэтапно рассчитаны кинетические закономерности протекания основных реакций на их поверхности наиболее распространенных марок катализаторов риформинга; 2) с использованием полученных значений констант скоростей химических реакций рассчитаны основные показатели каталитического процесса для условий промышленных установок.

Выполненных исследований показали, что катализаторы нового поколения RG-582, RG-682 и ПР-51М выполнены с добавлением промотирующих элементов, не активных в целевых реакциях. Для катализаторов RG-682 и ПР-51М существенно уменьшена интенсивность реакций гидрокрекинга, при этом наблюдается увеличение скорости дегидроциклизации парафинов. Выход продукта на катализаторе RG-682 выше, чем на RG-582 и RG-482 на 1,6 и 3,7 % соответственно. В свою очередь катализатор ПР-51М превосходит RG-682 как по выходу, так и по октановому числу риформата, и как следствие обладает более высокой селективностью и пониженной скоростью гидрокрекинга. Очевидно, что количественная оценка такого важного параметра стала, возможной только с применением методов математического моделирования.

ПЕРОКСИДАЗА КАК МОДЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОТИАЗИНОВ

Рогожина Т.В.

Якутская государственная сельскохозяйственная академия

Пероксидаза катализирует реакции окисления неорганических и органических соединений перекись водорода. Фермент входит в состав антиоксидантной системы живых организмов и поэтому представлена во всех животных и растительных клетках. Изучить действие фермента *in vivo* невозможно без нарушения целостности клеток. Поэтому предлагается использовать пероксидазу как модель исследования реакций пероксидазного окисления функционально активных веществ, в особенности, для изучения реакций пероксидазного окисления лекарственных препаратов. Нами изучена стационарная кинетика пероксидазного окисления трифтазина и тиопроперазина в присутствии пероксидазы хрена. В интервале рН 4,5-7,5 определены величины k_{cat} и K_m . Реакции пероксидазного окисления трифтазина и тиопроперазина характеризуются низкими значениями каталитических констант 0,3-124 и 0,12-9,8 с⁻¹ соответственно, что позволяет отнести их к группе медленно окисляемых субстратов пероксидазы, таких как NADH и ферроцианид калия. При этом величины K_m для трифтазина и тиопроперазина мало различались и составляли соответственно 10-330 и 22-196 мкМ в зависимости от рН. В кислых рН (4,5-5,5) трифтазин окисляется быстрее тиопроперазина в 9-12 раз, при этом значения K_m у трифтазина в 1,5-3,5 раза больше, чем у тиопроперазина. Однако при рН > 6,0 K_m трифтазина и тиопроперазина понижаются и становятся соизмеримы с K_m для быстро окисляемого субстрата пероксидазы - *o*-дианизидина (15-30 мкМ). Из рН-зависимостей lgk_{cat} и lgk_{cat}/K_m реакций пероксидазного окисления трифтазина и тиопроперазина определяются ионогенные группы с рК 4,9, 5,6 и 5,4, 4,7 соответственно, депротонирование которых ухудшает каталитический процесс пероксидазного окисления соответственно трифтазина в 413 раз, а тиопроперазина в 82 раза. Низкие константы скорости окисления фенотиазинов, возможно, как в случае с НАДН и аскорбиновой кислотой, в первую очередь обусловлены тем, что их окисление пероксидом водорода, протекает по одноэлектронному механизму, аналогично окислению неорганических субстратов пероксидазы.

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Сунгуров А.В., Баранова С.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Создание новых гетерогенных катализаторов, обладающих высокой активностью и селективностью в кислотнo-катализируемых реакциях, является одной из важнейших задач современной нефтепереработки и нефтехимии. С этой точки зрения практический интерес представляют твердые кислоты на основе оксида циркония, имеющие развитую мезопористую структуру.

Методом темплатного синтеза были получены мезопористые материалы на основе оксида циркония, обладающие удельной поверхностью от 350 до 680 м²/г и диаметром пор от 24 до 110 Å. Исходными соединениями для синтеза служили сульфат и оксихлорид циркония, в качестве стабилизирующего агента использовался оксид кремния. Мольное отношение ZrO₂ к SiO₂ в полученных образцах, по данным ICP AES, составляет от 1:0,1 до 1:1,3. На основании результатов низкотемпературной адсорбции азота установлено, что материалы имеют достаточно узкое распределение пор радиусам, то есть вполне однородные мезопоры, а микропоры в них практически отсутствуют.

Материалы сохраняют свои физико-химические характеристики при прессовании при давлении до 500 атм., а также сохраняют размер удельной поверхности на уровне 80% от первоначальной величины после прокаливании на воздухе при 800°С в течение трех часов, что является важным при использовании их в качестве носителей для кислотных и бифункциональных катализаторов. Введение сульфата аммония в реакционную смесь на стадии синтеза материалов позволяет в значительных пределах регулировать их кислотные и каталитические свойства.

Полученные мезопористые материалы на основе оксида циркония, модифицированные оксо-анионами, проявили каталитическую активность в реакциях гидроизомеризации н-бутана и алкилирования бензола додеценом-1.

ВЛИЯНИЕ pH НА АКТИВНОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ ЩЕЛОЧНОЙ ФОСФАТАЗЫ

Федосов С.А., Атякшева Л.Ф.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Изучено влияние pH в интервале 6.5 – 9.5 на активность и стабильность щелочной фосфатазы из кишечника быка. Инактивацию фермента проводили при температуре 60⁰С, использовали растворы концентрацией 1.25 -2.5*10⁻⁶М в буфере ТРИС-НСl.

Показано, что оптимумы pH для активности и для стабильности фермента различны. Максимальную активность щелочная фосфатаза проявляет при значениях pH 8.5 – 9.0, а наибольшую стабильность – в области нейтральных значений pH.

Термоинактивация щелочной фосфатазы в исследованных условиях происходит по диссоциативному механизму: на первой стадии активные димеры диссоциируют на неактивные мономеры (обратимая стадия), на второй происходит необратимая инактивация субъединицы. С использованием математического аппарата диссоциативной термоинактивации олигомерных ферментов рассчитаны кинетические параметры процесса при различных значений pH: константы скорости диссоциации, константы скорости денатурации и константы диссоциации димера. Наиболее чувствительна к изменению pH стадия диссоциации.

Наличие минимума на кривой зависимости константы скорости диссоциации от pH объяснено в рамках подхода Михаэлиса – Диксона, в соответствии с которым фермент рассматривается как двухосновная кислота с двумя разными кислыми группами. Предложена кинетическая схема процесса, согласно которой диссоциировать способны две формы фермента, а частично ионизированная форма стабильна. Из экспериментальной зависимости константы скорости диссоциации от pH определены константы скорости диссоциации неионизированной и полностью ионизированной форм фермента и константы равновесия ионизации. Предложенная модель позволила уточнить значение pH, соответствующее минимальной величине константы скорости диссоциации димера щелочной фосфатазы - процесса, определяющего нестабильность фермента.

Отделение «Неорганическая химия - аспиранты»

Состав жюри:

Горбенко О.Ю.	ст. н. сотр., д.х.н. – председатель
Глазунова Т.Ю.	аспирант – секретарь
Абакумов А.М.	н. сотр., к.х.н.
Долгих В.А.	вед. н. сотр., д.х.н.
Кнотько А.В.	ст. н. сотр., к.х.н.
Турова Н.Я.	ст. н. сотр., к.х.н.
Штанов В.И.	вед. н. сотр., к.х.н.

**УЧЕТ СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ
МОДЕЛИРОВАНИИ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ
ОКСОГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ (VI) И ОСМИЯ (VI) В
РАЗЛИЧНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ ОКРУЖЕНИЯХ**

Авдей А.В., Ермилов А.Ю.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Соединения платиновых металлов в высоких степенях окисления и их стабилизация представляют огромный интерес в синтетической неорганической химии. Согласно рентгеноструктурным данным строение и состав оксо-гидроксикомплексов рутения(VI) и осмия(VI) различно. Рутений (VI) образует комплексные парамагнитные анионы состава $[\text{RuO}_3(\text{OH})_2]^{2-}$ имеющие пятикоординационное окружение, а осмий (VI) – координационное число 6 в диамагнитном анионе $[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$. Данных о гидроксикомплексах обратного состава ($\text{KЧ}_{\text{Ru}}=6$ и $\text{KЧ}_{\text{Os}}=5$) нет.

Предварительные расчеты методами функционала плотности и Хартри-Фока показали устойчивость парамагнитного рутения в пятикоординационном окружении в анионе $[\text{RuO}_3(\text{OH})_2]^{2-}$ и шестикоординационном окружении для диамагнитного аниона $[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ в соответствии с экспериментальными данными. Однако, моделирование молекулярных систем, содержащих элементы второй половины периодической таблицы недостаточно проводить без учета спин-орбитального взаимодействия.

Релятивистским методом функционала плотности с учетом спин-орбитального взаимодействия (SO-DFT) проведено моделирование относительной устойчивости комплексов различном окружении. Использовался обменно-корреляционный потенциал B3LYP. В расчетах использованы псевдопотенциалы Штуттгартской группы. Атомный базис дополнен двумя функциями f-типа на Ru и Os и d-функцией на атомах кислорода.

Для моделирования относительной устойчивости стабильности комплексов оценены энергии модельных реакций: $[\text{MO}_3(\text{OH})_2]^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{MO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ (M=Ru, Os).

Вычислены энергии комплексов в геометрических конфигурациях, оптимизированных двумя различными способами. В первом варианте найдены равновесные конфигурации. Значения геометрических параметров находятся в лучшем согласии с экспериментальными данными, нежели в расчетах без учета спин-орбитального взаимодействия (DFT). Энергии модельных реакций имеют разные знаки - +13.0 ккал/моль(Ru) и -13.6 ккал/моль(Os) в полном соответствии с экспериментом. Второй способ поиска оптимальной конфигурации содержал ограничения, накладываемые симметрией кристаллической решетки. Оценки энергий реакций по этой методике так же имеют различные знаки, хотя численные значения заметно разнятся +22.4 (Ru) - -16.7 ккал/моль (Os). Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №05-03-33082.

АССОЦИАЦИЯ И АМОРФИЗАЦИЯ РАСПЛАВОВ Ni-P, Cu-Zr, Al-La

Алексеева Ю.П.

МГУ им М.В. Ломоносова, Химический факультет

Металлические сплавы в аморфном состоянии, обладают рядом уникальных свойств, прежде всего, магнитными, электрическими, коррозионными. В ряде случаев наблюдается сочетание низкой плотности, высокой прочности, соизмеримой с этим показателем для специальных сталей, и хорошей пластичности. Однако весь спектр возможных свойств аморфных металлических материалов до настоящего времени, по всей видимости, не раскрыт. Это обусловлено тем, что с момента открытия до настоящего времени поиск новых составов, испытывающих превращение в аморфное состояние, производится, в основном, методом проб и ошибок с использованием косвенных критериев.

В настоящей работе было проведено детальное термодинамическое исследование ряда металлических систем: Ni-P, Cu-Zr, Al-La, характеризующихся разной склонностью к аморфизации. Методом кнудсеновской масс-спектрометрии исследованы состав пара и термодинамические свойства жидких сплавов в широком интервале составов и температур. Расчет активностей компонентов расплавов выполнен несколькими независимыми методами. В результате получен большой массив данных значений активностей компонентов при разных составах и/или температурах. Установлено, что термодинамическое поведение расплавов подчиняется закономерностям идеальных ассоциированных растворов. Точность и достоверность полученных термодинамических величин и адекватность модельного описания, доказаны расчетом фазовых равновесий в данных системах. Произведен анализ термодинамических и кинетических факторов превращения жидких сплавов в аморфное состояние и показано, что все они непосредственно связаны с параметрами процессов ассоциации. Установлено, что интервал аморфизации совпадает с концентрационным диапазоном доминирования ассоциативных комплексов с большой отрицательной энтропией образования. Последняя характеристика предложена в качестве основы для разработки количественных критериев аморфизации жидких металлических сплавов.

КОРРОЗИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕДИ

Борисова Н.В., Ермолаева М.Н., Титов И.В.

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»

Установлено, что спектры поглощения пленок меди существенно зависят от толщины. Для образцов толщиной $d_{\text{п}} > 1 \cdot 10^{-8}$ м наблюдается минимум оптической плотности при 570 нм, а для образцов $d_{\text{п}} < 1 \cdot 10^{-8}$ м он не проявляется. После термической обработки пленок меди спектры их поглощения претерпевают значительные изменения во всём исследуемом интервале длин волн.

В результате обработки спектров поглощения, измеренных для пленок меди разной толщины до и после термической обработки при разных температурах, для различных спектральных областей были построены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = (D_0 - D/D_0)$ пленок меди. Установлено, что α зависит от толщины пленок меди и температуры термообработки. Для пленок меди толщиной $d_{\text{п}} < 5 \cdot 10^{-8}$ м в изученном интервале температур α достигает 1 за $\tau = 1 - 3$ мин. При увеличении температуры термообработки угол наклона прямой в координатах $\alpha = f(\tau)$ возрастает.

Согласно критерию Пиллинга и Бедвортса, который для меди составляет 1.64, следовало ожидать образования сплошной оксидной пленки значительно тормозящей дальнейшее протекание процесса окисления. Однако установлено, что скорость роста окисной пленки на поверхности плёнок меди толщиной $d_{\text{п}} < 5 \cdot 10^{-8}$ м (вплоть до обеспечения полного их окисления) остается постоянной. Этот факт свидетельствует о том, что толщина оксидной пленки будет пропорциональна времени окисления. Таким образом, несмотря на то, что $V_{\text{Ок}} / V_{\text{Ме}} > 1$ (где $V_{\text{Ок}}$ - объем окисла, $V_{\text{Ме}}$ - объем металла) тонкие ($d_{\text{п}} < 5 \cdot 10^{-8}$ м) слои меди, по видимому, образуют не сплошные, а рыхлые оксидные пленки со слабыми защитными свойствами. По мере увеличения толщины плёнок меди ($d_{\text{п}} > 5 \cdot 10^{-8}$ м) кинетические кривые их окисления при разных температурах удовлетворительно описываются в рамках логарифмического или параболического законов. Таким образом, для пленок меди толщиной $d_{\text{п}} > 5 \cdot 10^{-8}$ м в результате химической коррозии будут формироваться сплошные оксидные пленки и процесс коррозии будет тормозиться диффузией ионов меди через оксидную пленку, дальнейший рост которой будет замедляться при увеличении ее толщины.

ВЛИЯНИЕ ФТОРИДА ЛИТИЯ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В РАСПЛАВЛЕННОЙ СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{In}_2\text{O}_3$

Бойко Р.С., Корниенко З.И., Нагорный П.Г.

Киевский национальный университет им. Т. Шевченко

Фториды щелочных металлов известны как деполимеризаторы расплавленных полифосфатов. Наличие фторидов в фосфатных расплавах влияет на длину полифосфатных цепочек, а значит на растворимость и характер взаимодействия оксидов поливалентных металлов.

Предварительным исследованием показано образование в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ двойных фосфатов $\text{LiIn}(\text{PO}_3)_4$ и LiInP_2O_7 . Представляло интерес изучить влияние LiF на фазообразование в вышеприведенной системе. Исследование влияния LiF на взаимодействие в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{In}_2\text{O}_3$ проводили методом изотермического насыщения расплавов оксидом индия в диапазоне мольных соотношений $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ от 0,5 до 1,7 при температурах 800 и 850 °С. Исходные концентрации LiF составляли 10 и 20 % массовых. Равновесные жидкие фазы анализировали на содержание In_2O_3 . Составы кристаллических фаз определяли элементным анализом. Все кристаллические фазы подвергали рентгенофазовому анализу, строение фосфатных анионов установлено при помощи ИК-спектроскопического анализа. Установлено, что добавка LiF приводит к значительному увеличению растворимости In_2O_3 в сравнении с безфторидной системой. При этом при содержании 10 % масс. LiF в кристаллической фазе идентифицируется двойной фосфат LiInP_2O_7 во всем диапазоне мольных соотношений $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$, а также дифосфат лития $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ при $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 > 0,8$. При содержании LiF 20 % масс. в диапазоне мольных соотношений $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ от 0,5 до 1,0 образуется $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$, а при соотношениях больших 1,0 в кристаллической фазе идентифицируется смесь фаз: $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Li_3PO_4 .

В системе с LiF имеет место явление термогидролиза. Это приводит к изменению исходных соотношений $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ во времени. Изучение кинетики термогидролиза в расплавах $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{LiF}$ при 850 °С показало, что скорость термогидролиза зависит как от соотношения $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$, так и от исходного содержания фторида лития в расплаве, а конечными продуктами этого процесса являются $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и Li_3PO_4 .

СИНТЕЗ НЕПРЕРЫВНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

$M_{1-x}Ni_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, ГДЕ М – Co, Zn, Mn, Mg

Витер В.Н., Нагорный П.Г.

Киевский национальный университет им. Т. Шевченко

Ряд двухвалентных 3-d металлов – Mn, Fe, Co, Zn, а также Mg и Cd образуют дигидрофосфаты состава $M^{II}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Все данные соединения изоструктурны между собой (моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/n$), имеют подобные рентгенограммы и близкие параметры элементарной ячейки. Их структурные данные неоднократно исследовались и уточнялись. Для Ni описан аналогичный дигидрофосфат [1, 2]. Однако воспроизвести методики его синтеза не удалось, структурные данные отсутствуют, а приведенная в [2] рентгенограмма свидетельствует о неизоструктурности $Ni(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ с другими вышеупомянутыми дигидрофосфатами.

Нами были синтезированы непрерывные твердые растворы замещения: $M_{1-x}Ni_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 1.00$), где М – Co, Zn, Mn, Mg. Полученные твердые растворы однофазны и соответствуют химическому составу $M^{II}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Они принадлежат к моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/n$), имеют близкие рентгенограммы и параметры элементарной ячейки. Данные твердые растворы образуются при реакции H_3PO_4 концентрации 84.5% со смесью гидроксокарбонатов Ni и соответствующего металла. Для исходных реагентов атомное соотношение $P/(M+Ni)=4/1$, соотношение $Ni/(M+Ni) \cdot 100\%$ изменяли от 0 до 100% (мол.), включительно. Время взаимодействия составляло 2-90 сут., $T=20$ °C. Крайней точкой $M_{1-x}Ni_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 1.00$) является полученный впервые $Ni(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Для кристаллизации данного соединения (из фосфорнокислых растворов) необходимы значительное время и комнатная температура, что объясняет невозможность методик [1, 2]. Установлено, что $Ni(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ принадлежит к моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/n$), таким образом, он изоструктурен с дигидратами дигидрофосфатов Mn, Fe, Co, Zn, Mg и Cd. Для последних время кристаллизации из фосфорнокислых растворов не превышает 1-2 сут. ИК-спектры полученных твердых растворов имеют промежуточный характер между спектрами дигидрофосфатов соответствующих металлов и дигидрофосфата никеля. ИК-спектры $Ni(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и $Co(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ близки.

1. Thilo E., Grunze H. // Ztschr. Anorg. Allgem. Chem. 1957. Bd. 290, № 5-6. S. 209-222.
2. Щегров Л.Н., Печковский В.В., Дзюба Е.Д. // ЖПХ 1972. Т. 14, № 4. С. 713-719.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Sn}_{2-2x}\text{M}_x\text{Al}_x\text{O}_4$ СО СТРУКТУРОЙ РУТИЛА

Говоров В.А., Абакумов А.М., Розова М.Г., Антипов Е.В., Цирлина Г.А.

МГУ им М.В. Ломоносова, Химический факультет

Материалы на основе SnO_2 , допированного различными элементами, признаны одними из наиболее перспективных для создания малоизнашиваемого анода для промышленного производства алюминия. Нами были получены твердые растворы на основе оксида олова состава $\text{Sn}_{2-2x}\text{M}_x\text{Al}_x\text{O}_4$ (где $\text{M} = \text{Sb}, \text{Nb}$). Были исследованы их области гомогенности, кристаллические структуры, зависимости сопротивления от температуры и деградация в криолит-глиноземном расплаве при температуре 950°C .

Синтез соединений проводился на воздухе при температуре $1100 - 1500^\circ\text{C}$ в течении 150-200 часов. В качестве исходных реагентов были использованы SnO_2 , Sb_2O_3 , Nb_2O_5 и Al_2O_3 . Соединения кристаллизуются в структурном типе неупорядоченного рутила. Однофазные образцы были получены в интервалах $0.2 \leq x \leq 0.6$ для $\text{Sn}_{2-2x}\text{Sb}_x\text{Al}_x\text{O}_4$ и $0.2 \leq x \leq 0.4$ для $\text{Sn}_{2-2x}\text{Nb}_x\text{Al}_x\text{O}_4$. Образцы с $x < 0.2$ и в качестве примеси содержат оксид олова, образцы с $x > 0.6$ (Sb) и 0.4 (Nb) содержат примеси Al_2O_3 или AlNbO_4 . Кристаллическая структура полученных соединений была определена с помощью рентгеновской порошковой дифракции. Параметры элементарной ячейки линейно возрастают с увеличением содержания олова в образце, что согласуется с величинами ионных радиусов элементов. Полученные образцы демонстрируют полупроводниковый тип зависимости удельного сопротивления от температуры. В температурном интервале от 25 до 1000°C сопротивление уменьшается на три - четыре порядка. Для твердых растворов $\text{Sn}_{2-2x}\text{Nb}_x\text{Al}_x\text{O}_4$ увеличение x ведет к увеличению сопротивления, а для твердых растворов $\text{Sn}_{2-2x}\text{Sb}_x\text{Al}_x\text{O}_4$ сопротивление практически не зависит от состава.

Были проведены тесты по деградации образцов твердых растворов в криолит-глиноземном расплаве при температуре 950°C без токовой нагрузки. Было установлено, что концентрация олова, ниобия и сурьмы достигает точки насыщения после 3-5 часов отжига в криолит-глиноземном расплаве.

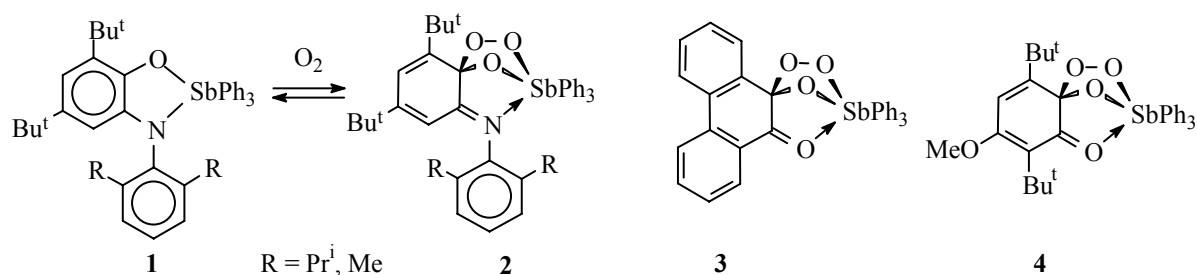
ОБРАТИМОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА К О-АМИДОФЕНОЛЯТАМ И КАТЕХОЛАТАМ ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ (V)

Грунова Е.В., Поддельский А.И., Черкасов В.К., Абакумов Г.А.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

Активация молекулярного кислорода является важной областью химических исследований с целью поиска и применения мягких окислителей в различных окислительно-восстановительных превращениях. Поэтому синтез комплексов металлов с потенциальной способностью взаимодействовать с молекулярным кислородом имеет большое значение. Известно, что некоторые комплексы переходных элементов с такими лигандами как порфирины, трис-пиразолилбораты и др., способны обратимо связывать молекулярный кислород. Однако до настоящего времени не было известно примеров обратимого присоединения кислорода к соединениям непереходных элементов.

Мы обнаружили, что *o*-амидофеноляты трифенилсурьмы(V) **1** способны связывать молекулярный кислород с образованием циклической спиро-эндо-перекиси – производного 1,2,4,3-триоксастиболана **2**. Взаимодействие с кислородом является обратимым. Показано, что некоторые из катехолатов трифенилсурьмы(V), производные слабоакцепторных *o*-хинонов, также способны к обратимому присоединению молекулярного кислорода с образованием эндо-перекисей (**3**, **4**). Строение исходных соединений сурьмы(V) и их кислород-связанных производных охарактеризовано методами ИК, ЯМР спектроскопии, молекулярное строение установлено с помощью метода РСА.



Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 04-03-32409, 04-03-32413), гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (НШ – 1649.2003.3) и Фонда содействия отечественной науке.

РАСТВОРИМОСТЬ И ПОРИСТОСТЬ ПРОДУКТОВ ТЕРМООБРАБОТКИ ГИДРАТИРОВАННЫХ АЛЮМОСИЛИКОФОСФАТОВ

Губайдуллина Г.М., Жакитова Г.У.

Институт химических наук им. А.Б. Бектурова МОН РК, г. Алматы

Алюмосиликополифосфатные сорбенты получали путем смешивания растворов сульфата алюминия с фосфорной кислотой и растворами силикатов натрия в различных соотношениях с последующим осаждением гидроксидом аммония при pH 5,0, 7,0, 11,4, фильтрацией, промыванием, сушкой и термообработкой при температуре 500⁰С образующегося осадка. Состав синтезированных образцов идентифицировали методами ИКС (Specord-80) и РФА (ДРОН-3).

Установлено, что растворимость и суммарный объем пор пористых алюмосиликополифосфатов зависят от соотношения оксидов металлов к пентаоксиду фосфора, pH процесса соосаждения и наличия кремнийсодержащего компонента. При отсутствии модификатора в щелочной среде и соотношении $Al_2O_3/P_2O_5=0,35$ образуется растворимый в воде кристаллический дифосфат аммония-алюминия, что подтверждается данными РФА (основные рефлексы при межплоскостных расстояниях $d=2,93; 5,6; 3,90; 4,1 \text{ \AA}$). При снижении pH до 5 и увеличении соотношения оксида алюминия к пентаоксиду фосфора, помимо дифосфата аммония-алюминия, в продуктах термообработки обнаружены циклотетрафосфат и полифосфаты алюминия, в результате чего их растворимость снижается. В процессе соосаждения гидроксидов и фосфатов алюминия при введении модификатора – силиката натрия в кислой среде катион алюминия замещает часть кремния в образующемся геле кремниевой кислоты с формированием алюмосилоксановых связей (полоса поглощения в области 680-730 cm^{-1} на ИК-спектрах), что препятствует образованию в продуктах термообработки растворимого дифосфата аммония-алюминия и в итоге общая растворимость образцов снижается. В щелочной среде с ростом соотношения оксида алюминия к пентаоксиду фосфора гель кремниевой кислоты не образуется и растворимость термообработанных образцов повышается.

Суммарный объем пор продуктов термообработки, также как и растворимость, существенным образом зависит от соотношения Al_2O_3/P_2O_5 и pH осаждения.

Установлено, что для синтеза сорбентов с минимальной растворимостью и максимальным суммарным объемом пор оптимальными являются: pH осаждения 5,0 и соотношение Al_2O_3/P_2O_5 в диапазоне 0,35-1,2.

К ВОПРОСУ О ДОСТОВЕРНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ СИСТЕМЫ GeSe-GeI₂

Данилов Д.Н.¹, Леушина А.П.¹, Авдеева Е.В.¹, Зломанов В.П.²

¹Вятский государственный университет, г. Киров,

²МГУ им М.В. Ломоносова, Химический факультет

Кондуктометрическое исследование бинарных систем является достаточно простым и вместе с тем высокоинформативным методом получения данных по электропроводности, наличию и ширине области твердых растворов, температурных границах области с различным характером проводимости и характера дефектной структуры. Если применяются измерения на переменном токе, то его частота должна быть достаточно большой, с тем чтобы измерить именно объемное сопротивление образца, а не сопротивление границы электрод – образец. Поэтому важным критерием достоверности полученных кондуктометрических данных является знание минимальных частот, при которых сопротивление становится частотно-независимым. Такие сведения могут быть получены при импедансном исследовании.

Импедансное исследование системы GeSe-GeI₂ (графитовые электроды) показало, что начиная с частоты $7,9 \cdot 10^2$ Гц сопротивление становится частотно-независимым. Поэтому применение для кондуктометрических исследований данной германийсодержащей системы переменного тока с частотой 1кГц является обоснованным [1]. Измерения импеданса велись на цифровом корреляционном анализаторе “Солартрон” в диапазоне частот 1-10⁶ Гц с обработкой данных программным пакетом ZView 2.

Пикнометрическая и рентгенографическая плотности образцов должны быть сопоставимы для достоверности кондуктометрического исследования. В случае системы GeSe-GeI₂ пикнометрическая плотность составляет порядка 80 – 85% от рентгенографической, причем наибольшее значение достигается для состава 2 моль% GeI₂, обладающего наилучшими транспортными характеристиками в области твердых растворов.

1. Леушина А.П., Данилов Д.Н., Зломанов В.П. Зависимости от состава и сопоставление электролитических свойств некоторых германийсодержащих квазибинарных систем // Тез. докл. VII Междунар. совещания “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”. Черноголовка, 2004. - С. 27.

РАЗНОЛИГАНДНЫЕ ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТЫ РЗЭ(III) С 4-ЦИАНОПИРИДИН-N-ОКСИДОМ: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Елисеева С.В.

МГУ им М.В. Ломоносова, Химический факультет

Комплексы РЗЭ(III) с органическими лигандами являются перспективными материалами эмиссионных слоев при создании электролюминесцентных (ЭЛ) устройств благодаря высокому квантовому выходу люминесценции (теоретически он может достигать 100%), малой полуширине полосы испускания (~ 10-20нм), возможности получения цветов всего видимого диапазона. Использование приема разнолигандного комплексообразования открывает возможности изменения термической, химической устойчивости, электрон-транспортных, люминесцентных свойств координационных соединений, улучшению качества образуемых ими пленочных покрытий и т. д.

В данной работе синтезированы и охарактеризованы методами элементного, ИК-спектроскопического, термического и фотолюминесцентного анализов новые комплексы состава $\text{Ln}(\text{hfa})_3(\text{cro})_n$ ($\text{Ln} = \text{Sm}(\text{III}), \text{Eu}(\text{III}), \text{Gd}(\text{III}), \text{Tb}(\text{III}), \text{Dy}(\text{III}), \text{Tm}(\text{III})$, hfa^- = гексафторацетилацетонат-ион, cro – 4-цианопиридин-N-оксид, $n = 1, 2$). Строение комплексов в газовой фазе изучено методом масс-спектрометрии с использованием ячейки Кнудсена на примере $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{cro})_n$. По данным РСА кристаллическая структура $\text{Tb}(\text{hfa})_3(\text{cro})$ содержит два типа кристаллографически независимых centrosymmetric димерных молекул $[\text{Tb}(\text{hfa})_3(\text{cro})]_2$, в которых два иона тербия связаны друг с другом двумя мостиковыми лигандами 4-цианопиридин-N-оксида. Таким образом, центральный ион тербия ($\text{KЧ} = 8$, координационный полиэдр – искаженная квадратная антипризма) координирует шесть атомов кислорода трех гексафторацетилацетонатных лигандов, и два атома кислорода N-оксидных групп двух лигандов cro . Проведена оценка энергии триплетных уровней основного (hfa^-) и дополнительного (cro) лигандов по спектрам фосфоресценции комплексов гадолиния состава $\text{Gd}(\text{hfa})_3$ и $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{cro})$, соответственно. На основании сопоставления взаимного расположения энергетических уровней центрального иона РЗЭ(III), основного и дополнительного лигандов предложен возможный механизм фотолюминесценции.

ВЗАИМОСВЯЗЬ СЕНСОРНЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ SnO₂-Fe₂O₃ НА ПРИМЕРЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ЭТАНОЛОМ

Коваленко В.В., Макшина Е.В.

МГУ им М.В. Ломоносова, Химический факультет

Введение каталитических добавок широко используется для улучшения селективности газовых сенсоров на основе полупроводниковых оксидов металлов. Несмотря на большое число работ в этой области до сих пор остается спорной взаимосвязь сенсорных и каталитических свойств оксидов. В данной работе установлена степень корреляции между этими функциональными свойствами для наноконпозитов SnO₂-Fe₂O₃. Сенсорная чувствительность и каталитическая активность изучены на примере взаимодействия с этанолом.

В работе исследовали чистые оксиды олова и железа и наноконпозиты SnO₂-Fe₂O₃ состава 7 и 80 мол. % Fe₂O₃ с размером кристаллитов 3-17 нм и площадью удельной поверхности 75-135 м²/г. Каталитические свойства исследовали в проточном реакторе, анализ продуктов окисления этанола проводили хроматографически. Кислотные свойства поверхности образцов определяли методом термопрограммируемой десорбции аммиака. Сенсорные свойства исследовали для толстых пленок, как в термостатируемой ячейке, так и на микрочипах.

Оксид железа в наноконпозитах SnO₂-Fe₂O₃ играет роль катализатора, уменьшая кислотные свойства поверхности наноконпозитов и снижая температуру полной конверсии этанола. Наибольшая сенсорная чувствительность на спирт наблюдается при температурах близких к температуре полной конверсии, когда участие хемосорбированного кислорода максимально. Наблюдаемый во времени спад каталитической активности образцов свидетельствует об отравлении поверхности наноконпозитов в ходе взаимодействия с парами этанола высокой концентрации. Как следствие для стабильной работы наноконпозита в качестве сенсора или катализатора необходима его периодическая активация путем отжига на воздухе при температуре 550-600°С.

ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ СЕРОВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ

Кайынбаева Р.А., Капралова В.И.

Институт химических наук им. А.Б. Бектурова МОН РК, г. Алматы

Вопросы защиты внутренней поверхности трубопроводов от сероводородной коррозии являются чрезвычайно актуальными. К одним из эффективных способов борьбы с этим негативным явлением относится применение веществ, в том числе фосфатов, силикатов и композиций на их основе, способных образовывать на поверхности металла защитную фазовую пленку.

В качестве ингибиторов использовали полифосфат натрия с молярным соотношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5=1,2$; раствор жидкого стекла с кремнеземистым модулем 2,6, активированным фосфорной кислотой, а также их смеси с гуматом натрия.

Из анализа полученных данных (таблица) следует, что наиболее эффективным ингибитором для сероводородсодержащих водных сред является водный раствор силиката натрия, активированный фосфорной кислотой и его композиции с гуматом натрия. Степень защитного действия для активированного раствора силиката натрия с концентрацией 250 мг/л составляет 78,1%, а для композиции 50 мг/л $\{\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,6\text{SiO}_2+\text{H}_3\text{PO}_4\}$ + 250 мг/л гумат натрия – 94,1%.

Скорость коррозии стали в растворах, содержащих 100 мг/л сероводорода с добавками различных ингибиторов

№ п/п	Состав ингибитора	Скорость коррозии стали, мг/см ² ·сут				
		Концентрация ингибитора, мг/л				
		20	50	75	100	250
1	NaPO_3	0,157	0,145	0,132	0,118	0,103
2	$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,6\text{SiO}_2+\text{H}_3\text{PO}_4$	0,114	0,097	0,085	0,080	0,041
3	Гумат натрия	0,225	0,267	0,194	0,172	0,137
4	Гумат натрия+100 мг/л NaPO_3	0,253	0,237	0,215	0,196	0,119
5	Гумат натрия + 50 мг/л $\{\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,6\text{SiO}_2+\text{H}_3\text{PO}_4\}$	0,068	0,047	0,041	0,035	0,011

Таким образом, выявлены оптимальные составы композиций на основе гумата и силиката натрия, обеспечивающие степень защиты металла от сероводородной коррозии на уровне 90% и выше.

КИНЕТИКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ВОДОЙ

В₄СА₂НВ₂О₁₁ И SR₆ТА₂О₁₁

Корона Д.В.

Уральский государственный университет им. А.М. Горького, г. Екатеринбург

В настоящее время одними из перспективных объектов исследования являются твердые электролиты, обладающие протонной проводимостью. Среди высокотемпературных протонных проводников известны перовскитоподобные ниобаты и танталаты щелочноземельных металлов состава $Me_6M_2O_{11}(V_o)_1^S$ (Me – Ca, Sr, Ba; M – Nb, Ta) со структурными вакансиями в кислородной подрешетке.

Известно, что для указанных составов существует область гомогенности $Me_6M_2O_{11} - Me_4M_2O_9$ описываемая формулой $Me_{6-2x} M_{2+2x} O_{11+3x} (V_o)_{1-3x}$. Наличие структурных вакансий кислорода обуславливает кислород-ионную проводимость и протонную проводимость в присутствии паров воды.



Исследование кинетики и определение коэффициентов диффузии наряду с проводимостью помогает оценить скорость достижения равновесия материала с рабочей атмосферой, что важно, например, при использовании твердого электролита в качестве электрохимического датчика влажности.

В результате термогравиметрического исследования кинетики внедрения воды в $Va_4Ca_2Nb_2O_{11}$ установлено, что процесс лимитируется внутрифазной диффузией H_2O и продукт не обладает блокирующим действием. Исходя из этого термогравиметрическим методом были определены коэффициенты химической диффузии воды.

Для расчета коэффициентов химической диффузии воды экспериментально измерялись временные зависимости массы после резкого изменения p_{H_2O} (парциального давления паров воды) с одного фиксированного значения до другого. Полученные временные зависимости массы обрабатывались с использованием решения уравнения второго закона Фика для одномерной диффузии в тонкой пластине при постоянной поверхностной концентрации. Влажность атмосферы меняли в несколько стадий от значения p_{H_2O} от $3 \cdot 10^{-5}$ атм (осушка P_2O_5) до $2 \cdot 10^{-2}$ атм (пары воды при $25^{\circ}C$).

Для $Va_4Ca_2Nb_2O_{11}$ и $Sr_6Ta_2O_{11}$ получены данные по коэффициентам химической диффузии воды в интервале температур $350-500^{\circ}C$ и в интервале p_{H_2O} $3 \cdot 10^{-5}-2 \cdot 10^{-2}$, (выбранные интервалы соответствуют наиболее интенсивному взаимодействию с водой). Определен характер зависимости коэффициентов диффузии воды от количества моль внедрившейся воды и их температурная зависимость.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 02-03-32741), РФФИ-УРАЛ(№04-03-96094) и фонда CRDF (ЕК-005-XI).

ФИКСАЦИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ КАТЕХОЛАТНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ОЛОВА И СВИНЦА

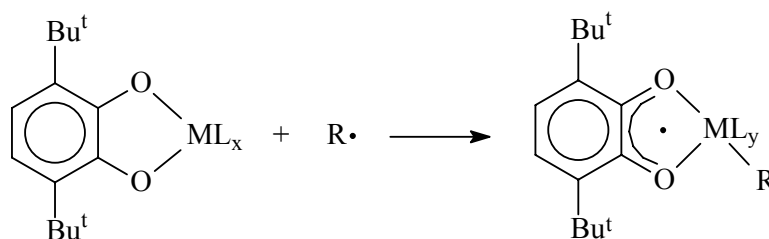
Ладо А.В., Пискунов А.В., Черкасов В.К., Абакумов Г.А.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

В последние годы внимание исследователей в области химии о-хиноновых комплексов металлов сконцентрировано на о-семихиноновых производных, вследствие возможности изучения свойств последних при помощи спектроскопии ЭПР. При этом катехолатные комплексы на основе пространственно-затрудненных пирокатехинов остаются менее изученными. В то же время, интерес к катехолатам металлов вызван их способностью к одноэлектронному окислению с образованием соответствующих о-семихинолятных производных. Это свойство позволяет синтезировать новые о-семихиноновые комплексы, получение которых другими способами весьма затруднительно. Кроме того, катехолатные комплексы металлов являются перспективными реагентами в реакциях фиксации радикальных частиц.

В ходе исследования окислительно-восстановительных процессов с участием о-хиноновых производных металлов был синтезирован ряд новых моно - и дикатехолатных комплексов на основе металлов 14 группы (олова Sn и свинца Pb) и 3,6-ди-трет-бутилпирокатехина общей формулой Cat_nML_m (где Cat – дианион 3,6-ди-трет-бутилпирокатехина; M = Sn, Pb; L = Cl, Ph, Et, Py, THF, Et₂O; n = 1, 2; m = 0, 1, 2). Все соединения были выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы методами ИК-, ПМР-спектроскопией и элементным анализом. Для ряда комплексов выполнен рентгеноструктурный анализ.

Установлено, что в зависимости от состава и строения синтезированные комплексы способны фиксировать различные как короткоживущие, так и стабильные свободные O-, C-, S-, N-центрированные радикалы, образуя при этом устойчивые о-семихиноновые производные:



Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 04-03-2413), гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (НШ – 1649.2003.3).

ОСОБЕННОСТИ ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ

Ni(salen) В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ И КРИСТАЛЛЕ

Левина Ю.С., Гиричева Н.И.

Ивановский государственный университет

В настоящей работе масс-спектрометрическим методом определен состав насыщенного пара Ni(salen), а также изучено строение свободной молекулы NiO₂N₂C₁₆H₁₄ методами газовой электронографии и квантовой химии. Эксперимент проводился на комплексе аппаратуры ЭМР-100/АПДМ-1. Препарат Ni(salen) испарялся из молибденовой ампулы при T=583(5) К. Одновременно со съемкой электронограмм проводилась запись масс-спектра исследуемых паров, характер которых свидетельствовал об отсутствии димеризации в газовой фазе, в то время как кристаллический Ni(salen) состоит из димерных фрагментов[1]. Структурный анализ электронографических данных проведен в предположении C₂-симметрии молекулы. В результате МНК-анализа получены функции sM(s) (значение фактора рассогласования 5,0%), основные межъядерные расстояния в свободной молекуле приведены ниже вместе с параметрами молекулы в кристалле (последние даны в квадратных скобках): r(C-C_{ср})=1.427(3)[1.400]Å в C₆H₄, r(C-N)=1.454(15)[1.482]Å, r(N=C)=1.286(15)[1.283]Å, r(C-O)=1.302(13)[1.305]Å, r(N-Ni)=1.889(22) [1.858]Å, r(O-Ni)=1.882(21) [1.829]Å.

Структура пятичленного цикла C₂N₂Ni отвечает твист-конформации с наибольшим торсионным углом вокруг связи C-C φ(NCCN)=38,3° и наименьшим углом φ(NNiNC)=12,6° вокруг связи Ni-N. Торсионный угол φ(CCNNi) составляет -32,2°. Неплоскостность цикла довольно высока (сумма внутренних углов в цикле равна 526° вместо 540° для плоской фигуры). По электронографическим данным координационная полость NiN₂O₂ имеет строение трапеции с r_α(O...O)=2,629(29) Å и r_α(N...N)=2,488(36) Å и углами NNO=91,2(8)° и NOO=88,4(8)°. Все координационные связи N-Ni и O-Ni лежат в одной плоскости (сумма валентных углов при Ni равна 360°). То, что фрагмент NiN₂O₂ имеет плоское строение, свидетельствует в пользу низкоспинового электронного состояния молекулы. Геометрическое строение свободной молекулы близко к строению молекулы в кристалле.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 04-03-32661а).

1. Л.М. Школьникова, Е.М. Юталь, Е.А. Шугам, В.А. Вобликова. Журн. Структ. Химии, т. 11, № 5, 1970, 887-890.

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ХРОМАТО(VI)- ФОСФАТОВ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ СОСТАВА $M^I_2M^{III}(CrO_4)(PO_4)$

Леуткина Е.В.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Хромато(VI)-фосфаты состава $M^I_2M^{III}(CrO_4)(PO_4)$ представляет собой новую группу сложных фосфатов. Их исследование представляет интерес в фундаментальном плане, а в дальнейшем полученные результаты могут быть использованы и для решения задач прикладного характера.

На примере соединений неодима и эрбия в сочетании с калием при варьировании исходных реагентов (R_2O_3 , $R_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$, $R(NO_3)_3 \cdot nH_2O$), продолжительности предварительного отжига (70ч., 252ч.) и способа подготовки для отжига смесей исходных реагентов (криохимический, перетирание в ацетоне) выполнен твердофазный синтез и установлены условия, необходимые для образования фазы не известного ранее двойного хромато(VI)-фосфата калия-эрбия состава $K_2Er(CrO_4)(PO_4)$. Было показано, что образование соединений данного типа характерно для металлов с малым радиусом $M^{III} = Dy-Lu, In, Sc$. На примере соединения лютеция установлено, что в условиях, выбранных для получения производных калия (температура синтеза $550^\circ C$), хромато(VI)-фосфаты состава $M_2Lu(CrO_4)(PO_4)$, где $M^I = Li, Na$, не образуются.

Выявлено влияние продолжительности предварительного отжига и температуры синтеза на степень закристаллизованности полученных образцов. Установлены наиболее подходящие условия для синтеза сложных хромато(VI)-фосфатов.

Показано, что сложные хромато(VI)-фосфаты характеризуются низкой термической стабильностью: увеличение продолжительности отжига при температуре синтеза приводит к их разложению на фосфат РЗЭ и хромат калия.

Все полученные сложные хроматы РЗЭ изоструктурны и кристаллизуются в орторомбической сингонии. Их структура относится к слоистому типу подобно двойным фосфатам РЗЭ. Для образцов соединений тулия, иттербия и лютеция рассчитаны параметры элементарных ячеек.

Изучены ИК-спектры двойных хромато(VI)-фосфатов калия. Характер расщепления полос свидетельствует о значительном искажении тетраэдров PO_4 в кристаллической решетке и о сильном их диполь-дипольном взаимодействии, тетраэдры же CrO_4 в структуре сохраняют симметрию T_d .

НАНОКОМПОЗИТЫ SnO₂-MoO₃: СИНТЕЗ, МИКРОСТРУКТУРА И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА

Макеева Е.А.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Высокодисперсная система, образованная полупроводниковым оксидом (SnO₂) и оксидом d-элемента (MoO₃), обладающим каталитической активностью в реакциях окисления простейших органических молекул, – наноккомпозит – представляет особый интерес для создания чувствительных элементов – газовых сенсоров резистивного типа. В таких системах микроструктура, окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства зависят от мольного соотношения входящих в неё оксидов: минорный компонент может или образовывать твёрдый раствор в кристаллической решётке основного компонента, или сегрегироваться на поверхности кристаллитов, формируя монослой, или образовывать собственную фазу.

Наноккомпозиты SnO₂-MoO₃ синтезированы в диапазоне составов 0÷82 мол. % MoO₃ методом химического осаждения из растворов. Состав и микроструктура наноккомпозитов исследованы методами локального рентгеноспектрального анализа, просвечивающей электронной микроскопии, Рамановской спектроскопии и рентгеновской дифракции. Величина удельной площади поверхности определена методом низкотемпературной адсорбции азота по изотерме БЭТ. Средний размер кристаллитов в полученных образцах составляет 2÷20 нм для фазы SnO₂ (касситерит) и 25÷40 нм для фазы MoO₃ (орторомбическая модификация). Показано, что удельная площадь поверхности синтезированных наноккомпозитов коррелирует с их фазовым составом, а её максимальное значение – 120÷148 м²/г – отвечает однофазным образцам на основе диоксида олова. В то же время, введение MoO₃ приводит к стабилизации микроструктуры SnO₂ в условиях термического отжига.

Сенсорные свойства наноккомпозитов SnO₂-MoO₃ по отношению к низкомолекулярным спиртам C_nH_{2n+1}OH (n = 1÷4) и к NH₃ изучены *in situ* методом измерения электропроводности. Совокупность полученных экспериментальных данных интерпретирована в рамках модели, учитывающей возможные механизмы взаимодействий, протекающих на поверхности оксидных материалов, а также кислотно-основные свойства поверхности наноккомпозита.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПРИРОДНЫХ ТАНТАЛОНИОБАТОВ С УГЛЕРОДОМ

Мансурова А.Н., Чумарев В.М., Марьевич В.П.

Институт металлургии УрО РАН

Методом рентгенофазовым анализом с использованием дифрактометра ДРОН-2.0, оборудованного высокотемпературной приставкой ГПВТ-1500 и рентгеноспектральным микроанализом исследовано фазообразование при восстановлении природных мономинералов тантала и ниобия углеродом. На основе термогравиметрических исследований выявлен температурный интервал (1723-2000К) восстановления танталониобатов до карбидов, установлено, что восстановимость танталониобатов увеличивается в ряду: микролит, стрюверит, воджинит, танталит, колумбит.

Известно, восстановление тантала и ниобия из природных железомарганецсодержащих танталониобатов, как и из их оксидов протекает стадийно [1,2]. В начальный период процесса восстановления происходит переход танталониобатов (колумбита и танталита), имеющих орторомбическую кристаллическую решетку, в тетрагональную фазу, изоструктурную диоксиду ниобия – тапиолит, который затем восстанавливается до карбидной фазы. На первоначальной стадии карбидная фаза обогащена ниобием. Установлено, что наиболее вероятно механизм образования тапиолита не вызван перестройкой кристаллической решетки колумбита, а происходит путем растворения исходного танталониобата в диоксиде ниобия [3].

Возможно, что восстановление воджинита и стрюверита углеродом протекает также через образование промежуточной фазы – тапиолита.

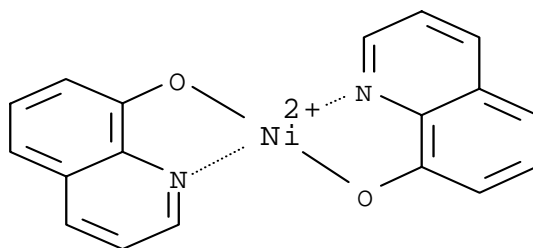
1. Швейкин Г.П. Особенности механизма восстановления тугоплавких металлов углеродом. // Физические основы и механизм реакций в твердых телах. Свердловск: УНЦ АН СССР. 1976. Вып. 33. С. 172.
2. Колчин О.П. Химизм восстановления ниобия из его пятиоксида углеродом // Цветные металлы. 1970. № 7. С. 46-48.
3. Марьевич В.П., Чумарев В.М., Красиков С.А. Фазовые превращения при взаимодействии диоксида ниобия с оксидами железа, колумбитом и тапиолитом. // Неорганические материалы. 1993. т. 29. № 12. С. 1656-1659.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВОГО ФОТО- И ЭЛЕКТРОАКТИВНОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСА Ni(II) С 8-ОКСИХИНОЛИНОМ

Масалович М.С., Ардашева Л.П., Шагисултанова Г.А.

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена

Методом электрохимического окисления нами впервые получен полимер на основе комплекса Ni(II) транс-строения с бидентатным лигандом 8-оксихинолин (qol).



Выбор данного лиганда обусловлен наличием ароматической системы, активированной сопряжением с функциональными гетероатомами N и O. Полученный полимер на основе комплекса $[Ni(qol)_2]$ содержит качественно новый тип мономера в сравнении с ранее использованными для синтеза наноразмерных супрамолекул комплексами с основаниями Шиффа [1]. Установлено, что оптимальным условием электрохимической полимеризации $[Ni(qol)_2]$ является анодное окисление комплекса в потенциодинамических условиях при сканировании потенциала от 0.0 до 1.3 В. При этом на цикловольтамперограммах появляются катодные ($E_{пк} = 0.5$ В; $I_{пк} = 100$ мкА) и анодные волны ($E_{па} = 1.0$ В; $I_{па} = 130$ мкА). Переход от восстановленной к окисленной форме сопровождается электрохромным эффектом, результатом которого является изменение зеленой окраски на розовую соответственно. Величина коэффициента диффузии заряда в полимере равна $1.4 \cdot 10^{-12}$ см²·с⁻¹. Максимальная толщина пленки составляет 0.17 мкм. Изученный полимер является фотоэлектрохимически активным. В растворе фонового электролита при непрерывном облучении полихроматическим светом потенциал электрода с нанесенной на его поверхность полимерной пленкой достигает 80 мВ. В докладе обсуждаются свойства нового полимера, обладающего рядом практически важных свойств: электропроводностью, электрохромизмом и фотоэлектроактивностью.

1. Г.А. Шагисултанова., Л.П. Ардашева, И.А. Орлова. “Электро- и фотоэлектроактивность тонкослойных пленочных полимеров на основе комплексов $[NiSalen]$ и $[NiSalphen]$ ” // Журн.прикл. хим., 2003, т. 76, № 10, С. 1675-1681.

**МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ, СОСТАВ И МЕХАНИЗМ
ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ H₂S СЕНСОРОВ**

Неудачина В.С.¹, Левченко А.В.², Тихонов Е.В.¹

¹*МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,*

²*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка*

Недорогие портативные сенсоры для определения концентрации сероводорода в газовой и жидкой средах вызывают большой интерес различных отраслей добывающей и перерабатывающей промышленности. Недавно были предложены новые твердотельные электрохимические сенсоры вида Na_xWO₃/твердый электролит/MeS_x (MeS_x = CdS, PbS, MoS₂), которые обладают высокой чувствительностью и селективностью по отношению к H₂S. Такие сенсоры работают в нормальных условиях (температура – 40 ÷ + 60⁰С, относительная влажность 10-95 %) без термо- и гидростатирования.

В настоящей работе было проведено изучение сенсоров с рабочими электродами на основе PbS. Целью работы являлось исследование влияния способа нанесения рабочего электрода на характеристики сенсора, а также изучение механизма функционирования рабочих электродов и морфологии их поверхности. Рабочие электроды припрессовывались к твердому электролиту или наносились из раствора. Электрохимические измерения показывают, что рабочие характеристики сенсоров с электродами PbS, нанесенными из раствора, существенно превосходят таковые для сенсоров с припрессованными электродами. Морфология поверхности рабочих электродов, осажденных из раствора, существенно зависит от условий осаждения. По данным импедансометрии, не только ЭДС, но и сопротивление границы PbS/NaSiCON обратимо меняется при изменении концентрации H₂S.

Экспериментальные данные, полученные при помощи метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, указывают на то, что при адсорбции H₂S происходит обратимое частичное восстановление поверхности PbS. Квантово-химические расчеты, проведенные в рамках теории функционала электронной плотности (B3LYP) с использованием кластерного подхода, показывают, что механизм действия сенсоров может быть связан с обратимым переносом протона от серы к кислороду при адсорбции H₂S на окисленной поверхности рабочих электродов PbS.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМАХ ЩЕЛОЧНОЙ МЕТАЛЛ – Ru (Pd) – O

Панин Р.В.

МГУ им М.В. Ломоносова, Химический факультет

Двойные оксиды щелочных металлов и рутения или палладия в настоящее время рассматриваются в качестве исходных материалов для изготовления электродов топливных элементов. Целью настоящей работы являлся синтез и исследование двойных оксидов в системах щелочной металл – Ru(Pd) – O.

RuO₂ предварительно синтезировали отжигом оксихлорида рутения на воздухе при 800°C в течение 15 часов. PdO получали растворением металлического палладия в “царской водке” с последующим упариванием реакционной массы с избытком NaNO₃, затем плав обрабатывали водой и сушили выделенный PdO при 600°C. Полученные оксиды вводили в реакцию с карбонатом соответствующего щелочного металла. Синтезы проводили на воздухе, а также в токе кислорода и азота при различных режимах термообработки.

В зависимости от условий отжига было получено и рентгенографически охарактеризовано несколько фаз, ранее описанных в литературе. В токе азота синтезированы NaRuO₂ (950-1000°C), NaRuO₂*xH₂O (950-1000°C), NaRu₂O₄ (1000-1100°C) K₂Ru₄O₈ (850°C), на воздухе получены Li₂RuO₃ (800-850°C), K₂RuO₃(OH)₂ (650-700°C) и Li₂PdO₂ (770°C), а в токе кислорода - Na₂RuO₄ (780°C).

Рентгенограмма фазы NaRu₂O₄ была проиндексирована в орторомбической сингонии с параметрами элементарной ячейки a=9.2641(7) Å, b=2.8249(2) Å, c=11.1496(7) Å, пространственная группа Pnma. Это соединение изоструктурно NaTi₂O₄ и содержит в структуре ленты связанных через общие ребра рутений-кислородных октаэдров.

ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ Pt(II), Pd(II) С 2,2-БИПИРИДИЛОМ, О-ФЕНОНТРАЛИНОМ, 4,4-БИПИРИДИЛОМ

Панова А.Г., Балашев К.П.

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена

Новый класс катионных, тетраядерных, макроциклических комплексов Pt(II) и Pd(II) представляет новый материал с пока еще неразведанными уникальными свойствами. Применение данных макроциклов возможно в качестве переносчиков в своих полостях “гостей” за счет не ковалентного характера взаимодействия, а также нано-масштабирование данных молекул в сенсорные устройства [1].

Нами были получены квадратные макроциклические комплексы Pt и Pd на основе реакций самоорганизации одноядерных комплексов $MbipyCl_2$ и $MphenCl_2$ ($M = Pt, Pd$, $bipy$ -2,2'-бипиридил, $phen$ - о-фенонтролин) в присутствии мостикового 4,4-бипиридила. Идентификацию веществ проводили с помощью 1H - ЯМР-спектроскопии, которая показала образования плоско-квадратных структур. Так, два сигнала от 4,4- $bipy$ в спектре отличались от сигналов некоординированного 4,4- $bipy$ исходных материалов, сдвигом в сильное поле- β -эффектом, а также наличием ортогонального положения пиридиновых колец 4,4- $bipy$.

Изучены оптические и электрохимические свойства данных макроциклов. Так, абсорбционные спектры показали увеличение интенсивности поглощения по сравнению с исходными комплексами и наличие гипсохромного сдвига, что связано с координированием 4,4- $bipy$ и соответствующем влиянии на электронный переход $M \rightarrow$ лиганд. Люминесценция подтверждает предположение об участии периферических лигандов в переходах электронов и испускании энергии достаточно большой интенсивности за счет тетраядерной структуры. Электрохимический анализ показал существование одноэлектронных, обратимых волн в восстановительной области, которые характерны для мостикового 4,4- $bipy$ лиганда.

Совокупность данных ЯМР-спектроскопии, электронной спектроскопии и электрохимии подтверждает самосборку комплексов Pt(II) и Pd(II) в тетраядерные структуры на основе бидентантного, мостикового лиганда 4,4- $bipy$.

1. Peter J. Stang. Self-Assembly of Cationic, Tetranuclear, Pt (II) and Pd (II) Macrocyclic Squares // J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6273-6283.

ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЙ ПЕРЕНОС И СОПРЯЖЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ГЕТЕРОФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ $MeWO_4 | WO_3$ ($Me = Ca, Sr, Ba$)

Пестерева Н.Н.

Уральский государственный университет им. А.М. Горького, г. Екатеринбург

Природа и механизм твердофазных электроповерхностных явлений во многих чертах остаются неясными. В первую очередь это относится к внешне наиболее простому процессу - стимулированному полем втягиванию WO_3 на внутреннюю поверхность керамики $CaWO_4$, которое происходит в ячейке



Результаты данной работы для эвтектических систем $MeWO_4 | WO_3$ ($Me=Ca, Sr, Ba$):

1. В отсутствие разности потенциалов происходило контактное взаимодействие между $MeWO_4$ и WO_3 , масса $MeWO_4$ уменьшалась, приповерхностная область WO_3 становилась темно-зеленой. РФА поверхности $MeWO_4$ обнаруживал линии WO_3 .

2. В электрическом поле для всех систем наблюдали втягивание WO_3 , описанное выше. Масса WO_3 , перенесенного в керамику $MeWO_4$ возрастает пропорционально прошедшему заряду, брикет $WO_3^{(-)}$ становится темно-зеленым, РФА $WO_3^{(-)}$ фиксирует линии $MeWO_4$. Коэффициент увлечения WO_3 электрическим полем близок для всех $MeWO_4$ - $\chi = 0,42 \pm 0,02$. Показано, что режим поляризации (потенцио- или гальваностатический) не сказывается на параметрах переноса.

3. На основании новых данных модифицирована модель механизма процессов. На контакте $MeWO_4 | WO_3$ образуется поверхностная неавтономная фаза $MeW-s$ с электролитической проводимостью ($t_{ион}=1$) и высокой поверхностной мобильностью ($D_{MeW-s \rightarrow MeWO_4} \approx D_{MeW-s \rightarrow WO_3}$). Поверхностная энергия (α) $MeW-s$ ниже, чем $MeWO_4$ и WO_3 ($\alpha_{MeW-s} < \alpha_{WO_3} < \alpha_{MeWO_4}$). Поэтому $MeW-s$ распространяется по внутренней поверхности керамики как $MeWO_4$, так и WO_3 . Энергия адгезии фазы $MeW-s$ к $MeWO_4$ и WO_3 зависит от ряда параметров среды и эксперимента. При пропускании тока пленка фазы $MeW-s$ выполняет роль среды, через которую WO_3 втягивается в $MeWO_4$ к (+) электроду, а на границах зерен электронного проводника WO_3 идет электрохимический процесс, обнаруживаемый (SEM) по выделениям новых фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ(04-03-32614), программы "Университеты России" УР.06.01.027 и CRDF (ЕК-005-XI).

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ 3d - 4f ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

Рогачев А.Ю.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

В последние годы возрос интерес к синтезу координационных 4f-3d-гетеробиметаллических соединений, поскольку объединение в одной молекуле двух металлов различной природы может привести к появлению у таких комплексов уникальных функциональных свойств. Одним из возможных способов объединения двух металлов в одной молекуле является использование комплекса 3d-металла как дополнительного нейтрального лиганда, насыщающего координационную сферу иона РЗЭ. Однако, для целенаправленного синтеза таких гетеробиметаллических комплексов необходимо знание закономерностей их образования и устойчивости. Наиболее полное решение данной задачи лежит в объединении теоретических и экспериментальных подходов.

В данной работе проводилось теоретическое исследование строения и свойств гетеробиметаллических комплексов состава $[\text{La}(\text{dik})_3\text{M}(\text{salen})]$, где Hdik = пивалоилтрифторацетон (Hpta), трифторацетилацетон (Htfa), $\text{M} = \text{Ni}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II})$, $\text{H}_2(\text{salen})$ = основание Шиффа, полученное конденсацией одного моля этилендиамина и двух молей салицилового альдегида. Теоретическое моделирование проводилось методом теории функционала электронной плотности с обменно-корреляционным функционалом B3PW91. Для описания электронного строения ионов металлов использовались релятивистские остовные потенциалы штуттгартской группы (Stuttgart-Vonn group RECP) с рекомендованными базисными наборами. Для описания атомов органических лигандов использовался базис 6-31G. детализация электронного строения проводилась в рамках метода натуральных связевых орбиталей (NBO). В ходе работе было исследовано распределение натуральных зарядов на атомах, а также оценена энергия связывания $\text{La}(\text{dik})_3 - \text{M}(\text{salen})$. Проведено сравнение полученных теоретических данных по термодинамической устойчивости гетеробиметаллических комплексов с экспериментальными.

В рамках данной работы проводилось исследование применимости теории граничных орбиталей (Frontier Molecular Orbital) для описания закономерностей образования гетеробиметаллических комплексов, содержащих 4f-элементы.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КИСЛЫХ ФОСФАТОВ



Русаков Д.А.¹, Филаретов А.А., Комиссарова Л.Н.

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова,

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Для сложных кислых фосфатов характерно образование большого числа соединений различного состава. К настоящему времени наиболее изучены кислые фосфаты и арсенаты состава $M^I M^{III}(H_2O)_2$, где $M^I = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, H_3O^+$ и NH_4^+ , а $M^{III} = s, p$ - и d -элементы. Изменение состава катионной части обуславливает разнообразие структурных форм и физико-химических свойств.

Соединения состава $M^I Fe(PO_4)_2$ ($M^I = K^+, Rb^+, Cs^+$) получены гидротермальным методом ($p = 20$ атм., $\tau = 48 - 120$ ч., $T = 160, 180, 200$ C°, $0 < pH < 2.5$). Для синтеза использовали различные мольные соотношения трехкомпонентных смесей, включающих Fe_2O_3 или $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $M^I_2CO_3$ ($M^I = K^+, Rb^+, Cs^+$), H_3PO_4 (85%). Определения фазового состава осадков выполняли метод РФА. Кислые фосфаты $M^I Fe(PO_4)_2$ ($M^I = K^+, Rb^+, Cs^+$) выделены в виде поликристаллических осадков кирпично-красного цвета. Кристаллы, пригодные для структурных исследований, обнаружены только для β - $RbFe(PO_4)_2$. Кислым фосфатам $M^I Fe(PO_4)_2$ ($M^I = K^+, Rb^+, Cs^+$) свойственен полиморфизм. Методом Ритвельда уточнены модели кристаллических структур α - $M^I Fe(PO_4)_2$ ($M^I = K^+, Rb^+, Cs^+$) и β - $KFe(PO_4)_2$. Соединения охарактеризованы методами ГВГ ЛИ, ИК- и месбауровской спектроскопии. Исследована термическая устойчивость.

Метрика элементарных ячеек триклинных модификаций α - $M^I M^{III}(PO_4)_2$ ($M^I = K^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+$, $M^{III} = V^{3+}, Fe^{3+}$; пр.гр. P-1, $Z=3$) структурного типа α - $KbV(PO_4)_2$: $a \sim 8 \text{ \AA}$, $b \sim 9 \text{ \AA}$, $c \sim 7 \text{ \AA}$, $\alpha \sim 110^\circ$, $\beta \sim 110^\circ$, $\gamma \sim 65^\circ$. Метрика элементарных ячеек моноклинных модификаций β - $M^I M^{III}(PO_4)_2$ ($M^I = K^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+$, $M^{III} = V^{3+}, Fe^{3+}, Sc^{3+}, In^{3+}$; пр.гр. $P2_1/c$, $Z=4$) структурного типа $(H_3O)Fe(PO_4)_2$: $a \sim 5 \text{ \AA}$, $b \sim 8 \text{ \AA}$, $c \sim 14 \text{ \AA}$, $\beta \sim 95^\circ$.

Подобно известным кислым фосфатам $M^I M^{III}(PO_4)_2$ исследованным представителям этой группы характерно образование смешанного псевдокаркаса $\{M^{III}(PO_4)_2\}^-_{3\infty}$, особенностью которого является поделенность только трех вершин тетраэдров PO_4 с октаэдрами $M^{III}O_6$, тогда как четвертая вершина связана с протоном. Отрицательный заряд каркаса компенсируется катионами M^I , расположенными в крупных полостях.

ОКСОИРИДАТЫ ЛИТИЯ: СИНТЕЗ И ПРОЦЕССЫ ДЕИНТЕРКАЛЯЦИИ

Сергеев Р.В.

Институт общей и неорганической химии РАН

Процесс интеркаляции/деинтеркаляции лития из металлатов переходных элементов является основой работы литиевых источников тока. В то же время, процесс миграции лития сопровождается изменением химического состава и структуры исходных фаз, и, в принципе, может служить методом синтеза новых соединений. Данный метод особенно привлекателен применительно к проблеме стабилизации необычных состояний окисления (с.о.) элементов. Примером подобных процессов является получение метастабильных $\text{Co}^{\text{IV}}\text{O}_2$ и $\text{Ni}^{\text{IV}}\text{O}_2$ из $\text{LiCo}^{\text{III}}\text{O}_2$ и $\text{LiNi}^{\text{III}}\text{O}_2$, соответственно.

В настоящей работе исследованы твердофазный метод синтеза оксоиридатов лития и процессы делитирования полученных соединений. Диагностику исходных, а также делитированных образцов осуществляли методами кулонометрии, рентгенографии порошка, магнетохимии. Для подтверждения с.о. иридия использовали метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Твердофазным отжигом с применением IrO_2 и Li_2O_2 были синтезированы иридат лития состава $\text{Li}_2\text{Ir}^{\text{IV}}\text{O}_3$ моноклинной структуры, а также неописанные ранее кубическая и гексагональная модификации. Показано, что решающее влияние на структуру данного иридата оказывает нестехиометрия по литию и степень упорядочения/разупорядочения металлической подрешетки. Синтезирован иридат лития состава $\text{Li}_{8-x}\text{Ir}^{\text{IV}+x}\text{O}_6$, где $x = 0 - 2$.

Исследованы процессы деинтеркаляции лития из полученных соединений в гальваностатическом режиме. Эксперименты проводили по трехэлектродной схеме, в литиевых электрохимических ячейках. Показано, что деинтеркаляция лития возможна для всех полученных нами структурных модификаций. При этом, делитирование Li_2IrO_3 сопровождается повышением с.о. иридия до +5 - +6. Исследование процессов делитирования для $\text{Li}_{8-x}\text{IrO}_6$ на данный момент не завершено, однако предварительные данные указывают на возможность получения иридия в состояниях окисления, более высоких чем +6.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ



Сидоренкова И.В., Чернов Е.Б.

Томский государственный университет

В настоящее время соединения гетерополисоединения находят все большее применение в качестве полифункциональных материалов, таких как сенсоры, люминофоры, протонные проводники и т.д. Однако соединения состава XY_{10} , где X – Ge, Y – Mo(W) с являются мало изученными, отсутствует описание синтеза таких соединений и их свойств. Синтез гетерополисоединений (ГПС) проводили в пределах pH 8 – 6, при сливании исходных растворов GeO_2 и вольфраматов (молибдатов) натрия. Методом изомолярных серий установлен заряд и форма аниона ГПС $[\text{H}_6\text{GeY}_{10}\text{O}_{36}]^{2-}$. Полученные соединения в растворах образуют осадки с ионами таких щелочных металлов как K^+ , Rb^+ , Cs^+ и ионами d – и f - металлов, например, Co^{2+} , Ni^{2+} ; и Ln^{3+} . В твердом состоянии вещества представляют собой мелкодисперсные кристаллические порошки, которые хорошо растворяются в, этиленгликоле, 1,4-диоксане. Исследованы оптические, термические и кинетические и люминесцентные свойства ГПС. Полученные ИК – спектры декамолибдо(вольфрамо)– германатов натрия сравнивали со спектрами декавольфрамоцерата (IV) натрия, которые имеют близкие частоты колебаний, что указывает на идентичность структур полученных соединений. Растворы ГПС дают электронные спектры в УФ-области. Синтезируемые соединения способны легко образовывать гетерополисини под действием таких восстановителей как аскорбат кальция. Спектры поглощения сини лежит в области 400 нм. Изучена кинетика образования сини $\text{Na}_2[\text{H}_6\text{GeMo}_{10}\text{O}_{36}]$, которая подчиняется уравнениям реакций первого порядка и протекает параллельно. Анализ кинетических данных указывает на существование трех изомеров ГПС, которые восстанавливаются с различными скоростями: 55,2% первого восстанавливается с константой скорости $6.5 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$; 35,2% второго восстанавливается с константой скорости $1.56 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, а 9.6 % третьего восстанавливается с гораздо более низкой константой, которая нами не определена. Данные ГПС образуют комплексные соединения с ионами Co^{2+} состава 1:1. Образование подтверждено сдвигом спектром аква – ионов Co^{2+} в коротковолновую область (гипсохромный сдвиг). Проведенные исследования показали что, ГПС обладает противоопухолевым механизмом действия научный интерес при разработке новых биоактивных соединений онкологического назначения.

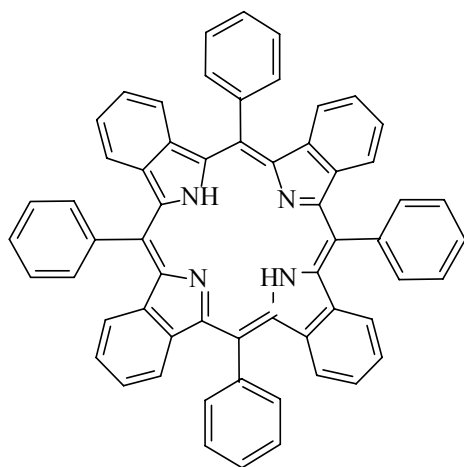
ВЛИЯНИЕ *ТРАНС*-ЭФФЕКТА НА ХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ СОЛЬВАТОСОЛЕЙ 3d-МЕТАЛЛОВ В РЕАКЦИЯХ КООРДИНАЦИИ

Голдина О. В., Березин Д.Б., Березин Б.Д.

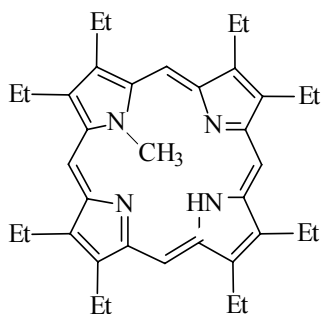
Институт химии растворов РАН, г. Иваново,

*Ивановский государственный химико-технологический университет

Эффект *транс*-влияния, как частный случай проявления теории взаимного влияния атомов в молекулах, хорошо изучен на примере плоско-квадратных комплексов, например, Pt(II) и Pd(II), октаэдрических комплексов Pt(IV), Co(III). Вместе с тем, отдельные литературные данные свидетельствуют о его проявлении и в комплексах Cu(II) [1-3].



I



II

Нами изучено влияние природы смешанного растворителя на основе DMSO, DMF и Ру в широком диапазоне его составов на кинетические характеристики реакции координации тетрафенилтетрабензопорфина (I) и N-метилоктаэтилпорфина (II) ацетатом меди. Обнаруженный каталитический эффект смешанного растворителя на скорость реакции объясняется в рамках теории *транс*-влияния. В докладе обсуждаются вопросы реакционной способности сольватов солей 3d-металлов состава $[MX_2(S)_4]$ и $[MX_2(S_1)_m(S_2)_{4-m}]$ в реакциях с порфиринами различной структуры (хлорофилл-лиганд (H_2Chl), мезо-тетрафенилпорфин (H_2TPP), N-метилоктаэтилпорфин ($H(N-Me)(\beta-Et)_8P$), мезо-тетрафенилтетрабензопорфин ($H_2TBP(Ph)_4$)). Механизм *транс*-влияния рассматривается на уровне переходного состояния реакций. В ходе исследований нами выявлена сильная зависимость *транс*-эффекта от природы металла и порфирина.

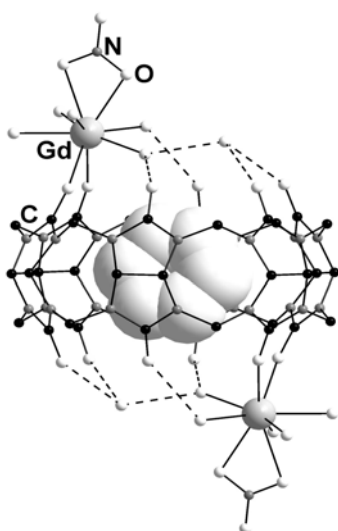
1. Яцимирский К.Б. Термохимия комплексных соединений. М., 1951. с. 303.
2. Берсукер И.Б., Аблов А.В. Химическая связь в комплексных соединениях. Кишинев, 1962. с. 208.
3. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М., 1985. с. 455.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Sc(III), La(III) И Gd(III) С КУКУРБИТ[6]УРИЛОМ

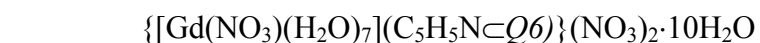
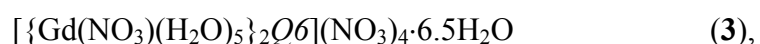
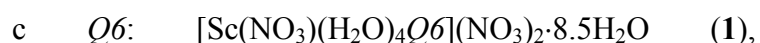
Трипольская А.А.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

В настоящее время активно исследуются супрамолекулярные комплексы на основе кукурбит[6]урилла ($C_{36}H_{36}N_{24}O_{12}$, *Q6*). Это кавитанд с жесткой макроциклической структурой, способный координировать оксофильные металлы благодаря наличию 12 поляризованных карбонильных групп. Использование *Q6* как полидентатного лиганда эффективно для выделения кинетически лабильных комплексов лантаноидов (III) из водных растворов. Ранее нами были синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы с катионами La^{3+} , Ce^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+} с различным соотношением металл/*Q6*. В настоящей работе мы сообщаем о



получении и кристаллической структуре новых соединений скандия(III), лантана(III) и гадолиния(III)



(5)

Кристаллическая структура соединений 1 - 4

Катионный комплекс в 4. представляет собой упаковку комплексов катионов металлов с *Q6*. Атом металла координирует две СО-группы *Q6*, 4 - 6 молекул воды и бидентатный нитрат-анион. В соединениях 1 - 2 только один портал молекулы *Q6* закрыт “крышкой” из аквакомплекса, а в соединениях 3 - 4, которые получены при более высоких концентрациях катионов металла, закрыты оба портала. Во всех соединениях полость макроцикла занята молекулами воды или пиридина. В соединении 5 атом гадолиния не связан напрямую с *Q6*, но координированные к нему молекулы воды образуют водородные связи с атомами кислорода макроцикла. Соединение 5 получено при более высоком значении рН 6. Дальнейшее повышение рН должно приводить к образованию полиядерных аквакомплексов лантаноидов. В настоящее время проводится работа по их выделению в твердую фазу с помощью *Q6*.

СИНТЕЗ АНОРТИТОВОЙ КЕРАМИКИ С ПОВЫШЕННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Фёдоров Н.В., Головин Е.П, Кухтин Б.А.

Владимирский государственный университет

На основе анортита $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ разработан состав промышленной керамики АС-10, обладающий высокими диэлектрическими свойствами: $\varepsilon = 7 \dots 7,5$; $\text{tg } \delta = (2 \dots 3) \cdot 10^{-4}$; $\sigma_{\text{изг}} = 100$ МПа. Химический состав АС-10 описывается соотношением $0,8\text{CaO} \cdot 0,2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Основным недостатком данного материала является его относительно низкая механическая прочность и химическая устойчивость.

Нами исследованы составы $(1-x)\text{CaO} \cdot x\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Исходный материал анортитового состава ($x = 0$) при температуре обжига 1400 °С имел $\sigma_{\text{изг}} = 94$ МПа и водопоглощение $W=0$ %.

Замещение катиона Ca^{2+} на Ba^{2+} привело к следующим изменениям свойств:

$x = 0,1$	$t_{\text{обж}} = 1380$ °С	$\sigma_{\text{изг}} = 114$ МПа	$W = 0$ %
$x = 0,2$	$t_{\text{обж}} = 1360$ °С	$\sigma_{\text{изг}} = 100$ МПа	$W = 0$ %
$x = 0,3$	$t_{\text{обж}} = 1360$ °С	$\sigma_{\text{изг}} = 100$ МПа	$W = 0$ %
$x = 0,4$	$t_{\text{обж}} = 1360$ °С	$\sigma_{\text{изг}} = 70$ МПа	$W = 0$ %

Катионы Al^{3+} могут находиться в координации 4 по кислороду и образовывать тетраэдры $[\text{AlO}_4]$ устойчивые только в том случае, если вблизи тетраэдра $[\text{AlO}_4]$ расположен катион Ca^{2+} или Ba^{2+} . При этом образуются стабильные группы $[(\text{AlO}_4)\text{Ca}_{0,5}^{2+}]$ или $[(\text{AlO}_4)\text{Ba}_{0,5}^{2+}]$, в которых катионы Ca^{2+} и Ba^{2+} локализованы на тетраэдрах AlO_4 , частично компенсируя их отрицательный заряд. Эквимоллярные замещения Ca^{2+} на Ba^{2+} резко деформируют объём ячейки соответствующей V_{Ca} . Объём катиона Ba^{2+} в 2,54 раза больше объёма катиона Ca^{2+} , соответственно при замещении $0,2 \text{Ca}^{2+}$ на $0,2 \text{Ba}^{2+}$ объём ячейки соответствующей V_{Ca} увеличивается на 30,7 %, а при $x = 0,4$ на +61,44 %. Такие значительные деформации кристаллической решётки приводят к катастрофическому падению прочности $\sigma_{\text{изг}}$ до 70 МПа при $x = 0,4$.

Для компенсации объёмных изменений решётки анортита в состав материала вводились катионы Mg^{2+} и Ba^{2+} таким образом, чтобы суммарные изменения объёмов ячейки $\Delta V \rightarrow 0$. На составе $0,7\text{CaO} \cdot 0,05\text{BaO} \cdot 0,15\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ при расчётном значении $\Delta V = +3,1$ % получено значение $\sigma_{\text{изг}} = 133$ МПа при температуре обжига 1300 °С, что на 33 % превышает прочность состава АС-10.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ В СИСТЕМЕ ГРАФИТ – ЛИТИЙ

Хасков М.А.¹, Архангельский И.В.², Тарасов В.П.³, Авдеев В.В.¹

¹*МГУ им М.В. Ломоносова, Химический факультет,*

²*Институт новых углеродных материалов и технологий, г. Москва,*

³*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова*

Повышенный интерес к соединениям углерода с литием стал появляться с 1990^x годов, когда корпорация SONY заявила об использовании углерод литиевых электродов в химических источниках тока. Соединение углерода с литием – карбид лития – предложено использовать для получения сверхчистого лития, нанодисперсного углеродного материала и даже углеродных нанотрубок. Для рационального использования данных материалов необходимо иметь представление об их физико-химических свойствах. Целью данной работы было синтез и исследование физико-химических свойств интеркалированных соединений графита с литием (Li-ИСГ) I, II ступеней и карбида лития (Li₂C₂). Синтез Li-ИСГ и Li₂C₂ проводили в реакторах из нержавеющей стали (железо Армко для Li₂C₂) при оптимальных температурах и давлениях. Сборка реакторов осуществлялась в перчаточном боксе в атмосфере ультрачистого аргона (O₂<0.1 ppm, H₂O<0.1 ppm, N₂ – следы). Фазовый состав продуктов контролировался рентгенно-фазовым анализом (РФА). Полученные значения параметров кристаллической решетки соединений согласуются с литературными данными. После синтеза вещества были исследованы методами термического анализа. Использование метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ⁷Li показало, что литий в ИСГ находится в промежуточном, между полностью ионизованным и металлическим, состоянии. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) использовался для определения фазовых переходов “порядок-беспорядок” в Li-ИСГ и перехода из орторомбической в кубическую модификацию карбида лития. Методы РФА, ДСК, ⁷Li и ¹³C ЯМР использовались для изучения процессов карбидообразования в Li-ИСГ и конечных углеродных материалов, полученных после последовательных стадий интеркалирования, карбидообразования и обработки водой.

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ

SmCl₃ И HoCl₃

Чернова Е.В., Гиричева Н.И.

Ивановский государственный университет

Квантовохимические исследования структуры молекул тригалогенидов лантаноидов, несмотря на то, что таковых было проведено множество, оставляют общую картину неясной. Поэтому особую важность приобретают прецизионные экспериментальные структурные данные для этих соединений. В настоящей работе излагаются результаты исследования структуры молекул SmCl₃ и HoCl₃ с помощью синхронного электронографического и масс-спектрометрического метода.

Эксперимент проводился на комплексе аппаратуры ЭМР-100/АПДМ-1. Препараты SmCl₃ и HoCl₃ (коммерческие, “ХЧ”) испарялись из молибденовой ампулы при температуре 1205 К, 1148 К, соответственно. Одновременно со съемкой электронограмм проводилась регистрация масс-спектров пара трихлоридов Sm и Ho. Масс-спектральные данные показывают, что в насыщенном паре наряду с мономерными формами LnCl₃ присутствует незначительное количество димерных молекул Ln₂Cl₆ (до 2 мол.%). Других летучих примесей в паре обнаружено не было.

МНК-анализ функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния проведен с учетом наличия в паре двух молекулярных форм LnCl₃ и Ln₂Cl₆.

Структурные параметры молекул SmCl₃ и HoCl₃ соответствуют пирамидальной эффективной r_g -конфигурации:

$$r_g(\text{Sm-Cl}) = 2.501(5)\text{Å}, \angle_g(\text{Cl-Sm-Cl}) = 116.0(9)^\circ$$

$$r_g(\text{Ho-Cl}) = 2.445(5)\text{Å}, \angle_g(\text{Cl-Ho-Cl}) = 116.3(9)^\circ$$

Причем величина эффективного валентного угла $\angle_g(\text{Cl-Ln-Cl})$ одинакова для двух молекул в пределах экспериментальной погрешности. Изменения $r_g(\text{Ln-Cl})$ при переходе от Sm к Ho соответствуют изменению радиусов трехзарядных ионов Ln³⁺. Плавное уменьшение ионных радиусов $r(\text{Ln}^{3+})$ при переходе от лантана к лютецию и такое же изменение $r_g(\text{Ln-Cl})$ в молекулах трихлоридов свидетельствует о проявлении лантаноидного сжатия и о слабом влиянии различий в 4f-оболочке атомов и ионов лантаноидов на геометрические характеристики молекул LnCl₃.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 02-03-33308).

Отделение «Неорганическая химия – студенты»

Состав жюри:

Кузьмина Н.П.	в. н. с., д.х.н. - председатель
Неудачина В.С.	асп. - секретарь
Добрынина Н.А.	доцент, к.х.н.
Еремина Е.А.	доцент, к.х.н.
Тамм М.Е.	доцент, к.х.н.
Бердоносков П.С.	н. с., к.х.н.
Васильев Р.Б.	н. с., к.х.н.
Хасанова Н.Р.	н. с., к.х.н.

ТРЕХЯДЕРНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДОМОСТИКОВЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Mo И W: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

Абрамов П.А., Гущин А.Л.

Новосибирский государственный университет, Факультет естественных наук

Важным направлением кластерной химии переходных металлов является изучение реакционной способности халькогенидных трёхядерных кластерных соединений молибдена и вольфрама.

В данной работе представлены новые методы синтеза треугольных халькогенидомостиковых кластеров молибдена и вольфрама, исследована их реакционная способность. Основной проблемой синтеза таких комплексов является чрезвычайная инертность исходных координационных полимеров $M_3Q_7X_4$ ($M = Mo, W$; $Q = S, Se, Te$; $X = Br, I$). Авторами разработаны подходы к её решению. Первый основан на сплавлении координационных полимеров с селеноцианатом калия в атмосфере аргона. Продуктами синтеза являются растворимые в воде цианидные комплексы. Например: $Mo_3Q_7X_4 + KSeCN \rightarrow [Mo_3Se_7(CN)_6]^{2-}$.

Регулируя соотношения между реагентами, а также температуру и время реакции, можно получать кластерные анионы с различным составом по халькогену. Так, при сплавлении $W_3Te_7Br_4$ с $KSeCN$, взятых в соотношении 1:3, соответственно, при 200 °C в течение 1 ч выделено в твердую фазу и структурно охарактеризовано соединение $K_3[W_3(\mu_3-Te)(\mu-TeSe)_3(CN)_6]Br \cdot 6H_2O$, содержащее новый лиганд $TeSe^{2-}$. При взаимодействии такого кластера с цианидом калия в водном растворе происходит отрыв атомов теллура и образование комплекса $[W_3TeSe_3(CN)_9]^{5-}$, который имеет структуру "куба без одной вершины". Таким образом получен широкий набор новых треугольных халькогенидных цианокомплексов, охарактеризованных методами ИК-спектроскопии, E-spray-масс-спектрометрии, ^{125}Te и ^{77}Se ЯМР спектроскопии, РСА.

Второй подход основан на механохимической активации координационных полимеров $M_3Q_7X_4$ с диэтилдитиофосфатом калия ($Kdtp$) и оксалатом калия в вибрационной мельнице. В результате таких реакций и последующей экстракции соответствующим растворителем получены и структурно охарактеризованы новые кластерные комплексы $[M_3Te_7(dtp)_3]Br$ ($M = Mo, W$) и $K_5\{[M_3Q_7(C_2O_4)_3]_2Br\} \cdot nH_2O$ ($M = Mo, Q = S, n = 3$; $M = Mo, Q = Se, n = 4$; $M = W, Q = S, n = 5$).

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ НАНОЧАСТИЦ ВНУТРИ МАТРИЦЫ ПОЛИЭТИЛЕНА

Астафьев Д.А.

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

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

В настоящее время существует проблема получения наночастиц определенного состава с узким распределением по размерам, что по объективным причинам, не всегда возможно. В рамках представляемой работы, для решения поставленной задачи были разработаны методы химической модификации уже полученных наночастиц внутри матрицы полиэтилена высокого давления (ПЭВД).

В данной работе изучена возможность химической модификации наночастиц железа, меди, висмута, ртути и свинца, а также их оксидов и хлоридов с помощью газообразных Cl_2 и HCl , H_2O_2 , KOH , а также восстановителей. Были проведены исследования восстановительной способности $i\text{-PrOH}$ в суперкритической области при воздействии на композиционные материалы, содержащие наночастицы оксидов и хлоридов Bi , Fe , Cu .

Состав и строение полученных наночастиц устанавливалось с использованием комплекса физико-химических методов (РФА, Мессбауэровская спектроскопия, ТЕМ). Показано, что химическая обработка изменяет размер наночастиц не значительно.

Согласно полученным результатам, воздействие на композиционные наноматериалы, содержащие железо или его оксиды, как газообразного хлора, так и хлороводорода, приводит к образованию наночастиц хлорида железа (II). А для наноматериалов, содержащих соединения висмута аналогичная обработка приводила к образованию хлорида висмута (III). Восстановление полученных композиционных материалов, как при помощи изопропанола в суперкритической области, так и при помощи других восстановителей, содержащих наноразмерные хлориды и оксиды висмута приводило к образованию металлической фазы, а в случае Fe_2O_3 происходило восстановление до Fe_3O_4 . Наночастицы, стабилизированные в объеме ПЭВД, сохраняют высокую химическую активность и после химической обработки.

Проведенные исследования показали возможность модификации состава металлсодержащих наночастиц, стабилизированных в объеме полимерных матриц направленными химическими реакциями.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ β-КЕТОИМИНАТОВ И β-ДИКЕТОНАТОВ АЛЮМИНИЯ

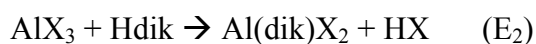
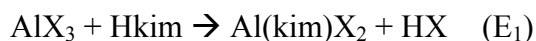
Балашов А.М., Ермилов А.Ю., Кузьмина Н.П.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Важной задачей современного материаловедения является получение тонких аморфных плёнок оксидов с высокой константой диэлектрической проницаемости (Al_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 , Ln_2O_3 и др.) До сих пор при получении таких плёнок широко используется метод химического газофазного осаждения (CVD), а в качестве прекурсоров применяются β-дикетонаты металлов ($M(\text{dik})_n$). Существенным недостатком $M(\text{dik})_n$ является достаточно высокая термическая устойчивость. Перспективным оказывается использование их структурных аналогов - β-кетоиминатов ($M(\text{kim})_n$). Стабильность β-кетоиминатов ниже и можно использовать их большую склонность к гидролизу, реализуя метод CVD с водяным паром. Эффективность модификации можно предсказывать с помощью методов квантовой химии.

Модельные комплексы алюминия вида $\text{Al}(\text{L})\text{X}_2$, где $\text{L} = \text{dik}, \text{kim}$, а $\text{X} = \text{F}$ или CH_3 были выбраны для оценки эффективности замены дикетонатного фрагмента на кетоиминатный. Сравнение проводили в ряду лигандов, структуры которых варьировались за счёт изменения боковых заместителей, а также заместителя при атоме азота в β-кетоиминах. Расчёты равновесной геометрии и полной энергии комплексов алюминия были осуществлены методом функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом в форме B3LYP, используя базис 6-31G**.

Количественная оценка относительной устойчивости β-дикетонатов и β-кетоиминатов алюминия была получена на основе следующей схемы реакций:



Для выбранного ряда модельных комплексов было показано, что стабильность β-дикетонатов выше во всех парах комплексов $\text{Al}(\text{kim})\text{X}_2 - \text{Al}(\text{dik})\text{X}_2$. Устойчивость β-кетоиминатов можно существенно повысить при введении к атому азота сильно акцепторной группы, такой как CF_3 . Наоборот, при увеличении степени фторированности боковых заместителей или при введении донорного заместителя к атому азота можно заметно понизить стабильность β-кетоиминатных комплексов алюминия.

ОКИСЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ СЕЛЕНИДА СВИНЦА

Баранова О.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах

Полупроводниковые материалы типа A^4B^6 применяются для изготовления ИК фотоприемников и термоэлектрических материалов. Несмотря на активное использование в микроэлектронике, процессы окисления их поверхности остаются малоизученными. В настоящей работе изучались особенности взаимодействия поверхности монокристаллов PbSe с сухим и влажным кислородом. Целью работы являлось выяснение изменения зарядового состояния атомов поверхности в процессе окисления при помощи метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Для исследования использовались монокристаллы селенида свинца, выращенные по механизму “Пар-Жидкость-Кристалл”. Запись РФЭ спектров осуществлялась при помощи спектрометра ESCALAB MK II. Закрепленные в держателе бруски монокристаллов помещались в спектрометр, после чего образцы скалывали в вакууме. Регистрация спектров производилась с использованием излучения AlK_{α} при постоянной энергии пропускания энергоанализатора 20 эВ. Сначала регистрировались спектры чистой поверхности, после чего образцы выдерживали в течение определенного времени в среде сухого и влажного кислорода, а затем снова записывали спектры. Было обнаружено, что в спектрах Pb 4f в процессе окисления появляется дополнительная компонента, сдвинутая на $1,1 \pm 0,1$ эВ в сторону больших энергий связи и отвечающая образованию связи Pb-O. В спектрах селена при окислении наблюдались две дополнительные компоненты, одна из которых близка по энергии к состоянию Se^0 (химический сдвиг $+2,0 \pm 0,1$ эВ от основной компоненты), а другая – к Se^{+4} (химический сдвиг $+5,2 \pm 0,2$ эВ).

Для изучения изменения состава поверхности PbSe при окислении были синтезированы и изучены образцы стандартов ($PbSeO_3$ и $PbSeO_4$). Из их спектров были вычислены коэффициенты элементной чувствительности, необходимые для количественного анализа изменения состава поверхности.

Изменение доли окисленной компоненты в спектрах свинца и селена в процессе окисления свидетельствует о том, что скорость окисления поверхности во влажном кислороде выше, чем в сухом. При этом соотношение концентраций Pb/Se на поверхности меняется слабо.

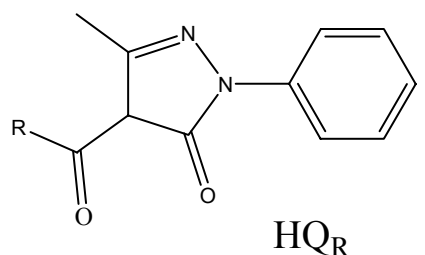
**СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТРЫ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СОЛЕЙ КОМПЛЕКСНЫХ ТЕТРАКИС-КИСЛОТ,
ОБРАЗОВАННЫХ ИОНАМИ Eu^{3+} И Tb^{3+} С АЦИЛПИРАЗОЛОНАМИ**

Белоусов Ю.А., Семёнов С.Н., Дроздов А.А., Троянов С.И.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Органические люминесцентные материалы имеют существенный недостаток - большую полуширину линий в спектрах испускания. В отличие от них, люминесцентные комплексы европия и тербия, в том числе с 4-ацилпиразол-5-онами, имеют узкие и высоко интенсивные линии в спектрах.[1].

В данной работе был получен ряд солей общей формулы $[\text{NBu}_4][\text{Ln}(\text{Q}_R)_4]$, где Ln – Eu, Tb; R- циклопентил (Q^1), циклогексил. Синтез проводили в водно-спиртовом растворе по общей схеме:



$4\text{HQ}_R + [\text{NBu}_4]\text{I} + 4\text{KOH} + \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 = [\text{NBu}_4][\text{LnQ}_R] + 3\text{KNO}_3 + \text{KI} + 4\text{H}_2\text{O}$

Реакция проводилась в водно-спиртовом растворе.

Продукты были очищены и получены в монокристаллическом виде перекристаллизацией из этанола.

Все соединения были охарактеризованы элементным анализом, ИК и H^1 -ЯМР спектроскопией.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа комплексы $[\text{NBu}_4][\text{LnQ}^1_4]$ изоструктурны. $[\text{NBu}_4][\text{EuQ}^1_4]$ кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 23.606(6)\text{Å}$, $b = 14.469(2)\text{Å}$, $c = 23.384(7)\text{Å}$, $\beta = 100.62(4)^\circ$, $R = 8,35$, $Z = 4$, пространственная группа $P 21/c$. Комплекс представляет собой ионный кристалл, в котором атом европия находится в окружении восьми атомов кислорода, образующих тетрагональную антипризму.

Спектр люминесценции европиевого комплекса содержит наиболее интенсивную полосу при 612 нм, она отвечает переходу $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$. Наиболее интенсивная полоса в спектре тербиевого комплекса находится при 545 нм ($^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_5$). Характерная особенность спектров - слабое штарковское расщепление линий, объясняющееся высокой симметрией окружения иона лантанида.

1. C. Pettinari, R. Pettinari, F. Marchetti, A. Drozdov, I. Timokhin, S. Semenov, and S. I. Troyanov // *Inorg. Chem. Commun.*, 2003, v. 6, p. 1423.

СИНТЕЗ ТЕТРАПИВАЛАТА ГАФНИЯ

Беляков М.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

В последнее время актуальной является задача синтеза тонких аморфных пленок из материалов с высокой диэлектрической константой, например, из диоксида гафния. Для синтеза таких пленок пригодны методы газофазного осаждения с использованием летучих прекурсоров. Для осаждения пленок диоксида гафния используются летучие соединения гафния как с органическими, так и с неорганическими лигандами. Для получения аморфной пленки необходимы не только летучесть прекурсора, но и его способность к активному взаимодействию с водой. В качестве прекурсора для получения пленок могут быть выбраны карбоксилаты гафния. Целью работы является синтез тетрапивалата гафния $\text{Hf}(\text{Piv})_4$ и оценка его поведения при нагревании в вакууме.

Предполагаемый подход подразумевает синтез в две стадии. На первой стадии синтеза был получен тетраацетат гафния $\text{Hf}(\text{MeCOO})_4$, причем в качестве исходных соединений были взяты устойчивый на воздухе оксохлорид гафния и уксусный ангидрид. На второй стадии синтеза полученный ацетат вводился в реакцию с пивалевой кислотой для замещения ацетатных групп на пивалатные. Полное удаление уксусной кислоты из реакционной смеси достигалось тем, что в качестве растворителя был взят м-ксилол, образующий с уксусной кислотой азеотроп, температура кипения которого наиболее близка к температуре кипения самой уксусной кислоты. Полное замещение было достигнуто только при взятии избытка пивалевой кислоты. Состав продуктов обеих стадий синтеза подтверждался данными элементного, ИК-спектроскопического анализа и ПМР-спектроскопии.

Полученный $\text{Hf}(\text{Piv})_4$ был подвергнут вакуумной сублимации при 250° и проявил хорошую летучесть, сублимируясь без разложения. Вследствие гидролиза при взаимодействии с парами воды при стоянии на воздухе летучесть продукта снижается.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ ВАНАДИЙ – ТЕЛЛУР - СВИНЕЦ

Винокуров А.А.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Легирование полупроводниковых соединений примесями, имеющими несколько зарядовых состояний, представляет собой эффективный метод модифицирования их свойств. Теллурид свинца, при легировании элементами с переменной валентностью, приобретает принципиально новые электрофизические свойства, такие как: стабилизация уровня Ферми, задержанная фотопроводимость и др. Представляет интерес процесс легирования теллурида свинца ванадием, образующего устойчивые теллуриды с разным зарядовым состоянием металла.

Экспериментально найдены условия получения однофазных теллуридов ванадия VTe_2 , $VTe_{1.9}$, V_3Te_4 , $V_{4.64}Te_4$. Проведена триангуляция разрезов $VTe_{1.9} - PbTe$, $V_3Te_4 - PbTe$ и $V_{4.64}Te_4 - PbTe$ в тройной системе V-Te-Pb, при температуре $\approx 570^\circ C$. Все приведенные разрезы оказались квазибинарными. Тройных соединений на приведенных разрезах не обнаружено. На этих образцах методом дифференциально-термического анализа определены температуры эвтектик.

Обнаружено, что металлический ванадий плохо растворяется в теллуриде свинца при приготовлении шихты для роста кристаллов. Предложено использование лигатуры состава VTe_{10} для введение ванадия в $PbTe$ с последующим разбавлением свинцом для получения требуемой стехиометрии элементов в шихте. При сплавлении элементарных компонентов лигатуры металлический ванадий хорошо растворяется в расплаве теллура с образованием многофазного продукта.

Выращен кристалл $PbTe(V)$ с p-n переходом. Из измерений эффекта Холла получено распределение концентрации носителей заряда по длине кристалла и их подвижность.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСОВ Cu (II) И Ni (II) С ЛИГАНДАМИ Salpn-1,3, Salpn-1,2

Вовк Г.В., Пчелова Л.Г., Ардашева Л.П., Шагисултанова Г.А.

*Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
г. Санкт-Петербург*

Актуальность исследования тонкослойных электропроводящих электрохромных металлсодержащих полимерных пленок на твердых носителях обусловлена перспективами создания на их основе сенсорных, хемотронных, фото- и электрокаталитических устройств, твердофазных преобразователей световой энергии [1].

В докладе представлены и обсуждены новые данные, характеризующие условия электрохимического синтеза стабильных полимерных электропроводящих электрохромных пленочных систем на основе комплексов [Ni(Salpn-1,3)], [Ni(Salpn-1,2)], [Cu(Salpn-1,3)] и [Cu(Salpn-1,2)] в растворе 0.1 М Bu₄NClO₄/CH₂Cl₂(CH₃CN), где Salpn-1,3 - N,N'-пропан-1,3-диил-бис(салицилидениминат), Salpn-1,2 - N,N'-пропан-1,2-диил-бис(салицилидениминат). Проведен сравнительный анализ полученных данных. Установлено, что изменение, как металлического центра, так и лигандного окружения обуславливает существенные различия в условиях синтеза и свойствах образующихся полимеров. Так, наиболее оптимальными условиями для синтеза поли[Ni(Salpn-1,2)], поли[Cu(Salpn-1,3)] и поли[Cu(Salpn-1,2)] является потенциостатический режим при потенциале +1.1 В в растворе CH₃CN, а для [Ni(Salpn-1,3)] – в растворе CH₂Cl₂.

Установлены кинетические закономерности формирования полимерных пленок. Показано, что с увеличением толщины полимерной пленки увеличивается коэффициент диффузии заряда, а, следовательно, и редокс проводимость полимера.

Электрохимическая устойчивость полимерных пленок изучена в зависимости от потенциала, времени накопления и интервала сканирования потенциала. Установлено, что наиболее электрохимически устойчивыми и функционально активными являются полимеры на основе комплекса [Ni(Salpn-1,2)].

1. G.A. Shagisultanova, I.A. Orlova, A.N.Borisov // J. Photochem. Photobiol. A.: Photochem., 1997, v. 1034, p. 249-255.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ МЕДИ И СУРЬМЫ

Галимова А.З.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Проблема создание малорасходуемого анода (МРА) для производства алюминия является сегодня одной из наиболее актуальных задач для алюминиевой промышленности. Одним из путей решения этой задачи является исследование оксидных проводящих соединений как материалов для керамических анодов или защитных покрытий для керметов и металлических анодов. Сложные медь-содержащие оксиды со структурой трирутила могут рассматриваться в качестве подобных материалов.

Нами были синтезированы новые сложные оксиды меди и никеля со структурой трирутила состава $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Sb}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 1$). Методом РФА определены параметры элементарных ячеек полученных соединений. Показано, что объем элементарных ячеек слабо увеличивается с увеличением содержания меди. Методом ЛРСА показана однородность полученных образцов и определен их элементный состав. Измерения температурной зависимости удельного сопротивления соединений $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Sb}_2\text{O}_6$ показали, что сопротивление уменьшается с увеличением содержания меди, достигая минимального значения ($0.05 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ при 900°C) для CuSb_2O_6 . Данное значение сопоставимо с удельным сопротивлением лучших керамических образцов для МРА. Исследованы процессы деградации в криолит-глиноземном расплаве образца $\text{Cu}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Sb}_2\text{O}_6$ в бестоковом режиме. Данное соединение обладает сопоставимыми значениями растворимости в криолит-глиноземном расплаве по оксидам сурьмы и никеля по сравнению с исследуемыми в настоящее время материалами МРА и превосходит данные материалы за счет более низкой концентрации оксида меди, что дает основание считать медь-содержащие соединения со структурой трирутила наиболее перспективными для керамических МРА.

В системе Cu-Sb-O получены соединения $\text{Cu}_4\text{SbO}_{4.5}$, рентгенограмма которого была проиндексирована в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 7.174(2) \text{ \AA}$, $b = 11.519(3) \text{ \AA}$, $c = 6.625(1) \text{ \AA}$, $\beta = 99.56(2)$, и « $\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ », структура которого была уточнена по монокристалльным данным ($a=7.2912(6)\text{\AA}$, $b=17.4262(6)\text{\AA}$, пр. гр. $P3_121$, $R=2.20\%$).

ПОИСК И СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ СЛОЖНЫХ СЕЛЕНИТ-ГАЛОГЕНИДОВ РЗЭ-ЩМ

Григорьев И.И.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Среди оксогалогенидов РЗЭ-Se состава LnSeO_3X , предполагается наличие двух различных типов структур для начала и конца ряда РЗЭ. Соединения с $\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Yb}$ имеют ромбическую сингонию, и для Er и Ho это подтверждено литературными данными [1-3] соединения с $\text{Ln} = \text{La} - \text{Eu}$ предположительно имеют слоистую структуру типа фаз Силлена с тетрагональной сингонией.

В данной работе была сделана попытка получить монокристаллы фазы SmSeO_3X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) двумя способами: твердофазным синтезом из смеси порошков SmOX и SeO_2 и кристаллизацией из расплава этой смеси с использованием хлоридов щелочных металлов в качестве флюса.

Твердофазный синтез SmSeO_3Cl и SmSeO_3Br производили в запаянных ампулах при 300 и 800°C. Продукты реакции исследовали методом РФА, который показал, что образцы многофазны.

Синтез кристаллов производили из расплава из смесей SmSeO_3Cl и 1,5- и 6,5-кратных избытков ЩМCl , охлаждая с 800 до 500 °С со скоростью 1°C в час. В результате были получены кристаллы новых фаз. Эксперименты с использованием катионов Cs , Rb и K привели к получению кристаллов, имеющих схожие рентгенограммы. С помощью EDX-анализа было подтверждено присутствие ионов ЩМ в каждой из фаз. Использование NaCl в качестве флюса привело к получению фазы, отличной по структуре от фаз с Cs , Rb и K . Эксперименты с Nd вместо Sm показали, что образуются фазы, аналогичные самариевым.

На кристалле из расплава SmSeO_3Cl в KCl был снят структурный эксперимент, в результате уточнения которого была получена модель структуры и показано, что образующаяся фаза состава $\text{K}_{28}\text{Sm}_{44}\text{Se}_{48}\text{O}_{144}\text{Cl}_{64}$ имеет структуру производную от структуры $\text{Sm}_8(\text{SeO}_3)_9\text{Cl}_6$. В работе приводится сравнение этих родственных соединений.

1. D. G. Shabalin, P. S. Berdonosov, V. A. Dolgikh et al // Russ. Chem. Bulletin, International Edition 2003, v. 52, p. 98-102.
2. P.S. Berdonosov, D.G. Shabalin, A.V. Olenov et al //J. Solid State Chem., 2003, v. 174, p. 111-115.
3. M.S. Wickleder // Z. Naturforsch., 2003, v. 57, p. 1414-1418.

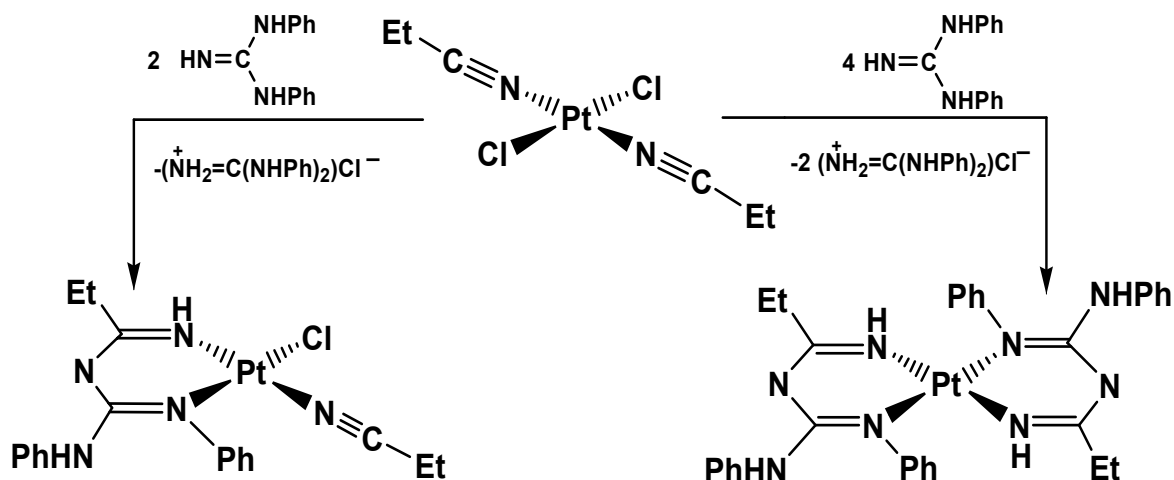
НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ 1,3-ДИФЕНИЛГУАНИДИНА К ОРГАНОНИТРИЛАМ, КООРДИНИРОВАННЫМ К ПЛАТИНЕ (II)

Гущин П.В., Бокач Н.А., Кукушкин В.Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет

Ранее нами установлено, что реакции нуклеофильного присоединения амидина $\text{NH}=\text{C}(\text{NHPH})\text{Ph}$ к нитрилам, координированным к Pt(II) и Pt(IV), приводят к образованию комплексов с имидоиламидиновыми лигандами. Комплексы с двумя бидентатно координированными имидоиламидинами $[\text{Pt}\{\underline{\text{NHC}}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Ph})\underline{\text{N}}(\text{Ph})\}_2]$ и $[\text{Pt}\{\underline{\text{NHC}}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{NC}(\text{Ph})\underline{\text{N}}(\text{Ph})\}_2]$, имеющими плоскую структуру, обладают люминисцентными свойствами. Комплексы с лигандами подобного типа можно получать в ходе реакции присоединения и других нуклеофилов, например 1,3-дифенилгуанидина $\text{NH}=\text{C}(\text{NHPH})_2$. В этом случае должны образовываться комплексы Pt(II) и Pt(IV) с имидоилгуанидиновыми лигандами.

Нами были осуществлены реакции комплекса *транс*- $[\text{PtCl}_2(\text{EtCN})_2]$ в растворе EtCN с $\text{NH}=\text{C}(\text{NHPH})_2$ в мольном соотношении реагентов 1:2 и 1:4:



Первая реакция протекает при 20–25 °С в течение 2-х суток, а последняя при нагревании до 75°С в течение 2-х часов. Полученные соединения были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа (элементный анализ, FAB⁺ масс-спектрометрия, ИК, ЯМР ¹H, ¹³C{¹H} и ¹⁹⁵Pt спектроскопия, ТСХ), а их строение в твердой фазе изучено с помощью метода РСТА.

На основе полученных данных установлено, что реакция *транс*- $[\text{PtCl}_2(\text{EtCN})_2]$ с $\text{NH}=\text{C}(\text{NHPH})_2$ протекает с присоединением гуанидина к координированному нитрилу, с последующей координацией образованного имидоилгуанидина группой NHPH к Pt(II) и отщеплением лиганда Cl⁻. Таким образом, нуклеофильное присоединение 1,3-дифенилгуанидина к нитрилам, координированным к Pt(II), представляет собой путь синтеза имидоилгуанидиновых комплексов Pt(II).

ПОВЕДЕНИЕ ПРИМЕСИ ГЕРМАНИЯ В ТЕЛЛУРИДЕ СВИНЦА

Дедюлин С.Н.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах

Твердые растворы $Pb_{1-x}Ge_xTe$ - узкозонные полупроводники, широко применяемые в оптоэлектронике. Понимание фундаментальных аспектов поведения примеси позволит управлять свойствами данных твердых растворов. Целью данной работы является исследование структурных и энергетических особенностей примесных центров – атомов германия – в теллуриде свинца с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и квантово-химических расчетов *ab initio*.

Результаты, полученные при исследовании твердого раствора $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($x = 0.025, 0.06, 0.07$) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, показали, что в спектрах Ge $2p_{3/2}$ и Ge $3d_{5/2}$ кроме основной компоненты, аналогичной состоянию германия в GeTe, присутствуют дополнительные.

С целью объяснения полученных результатов было проведено кластерное моделирование объема и поверхности кристаллического теллурида свинца в рамках гибридного метода функционала плотности B3LYP с использованием псевдопотенциала LANL2 с соответствующим двухэкспонентным базисом. В ходе расчетов были проанализированы различные варианты внедрения примесного атома Ge в кристалл PbTe.

На кластере, моделирующем объем кристалла, рассмотрены три варианта включения атома Ge в с-PbTe – внедрение в междоузлие, замещение Te или замещение Pb. Два первых варианта требуют существенных энергетических затрат, тогда как третий не ведет к заметным изменениям энергии системы и, очевидно, является предпочтительным. На кластере, моделирующем поверхность кристалла, было рассмотрено замещение Pb атомом Ge в первом и втором слое – с целью выяснения возможных различий в зарядовом состоянии или по энергии для этих двух неэквивалентных положений атома Ge на поверхности. Согласно результатам расчетов, для двух рассматриваемых вариантов замещения катиона атомом Ge не наблюдается сколько-нибудь значимых различий как по энергии, так и в эффективных зарядах атомов Ge и атомов их ближайшего окружения.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

НОВЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $Sr_3YCo_{4-x}(Fe,Ga)_xO_{12-y}$

Дрожжин О.А.¹, Истомин С.Я.², Антипов Е.В.², Свенссон Г.³

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах,

²МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,

³Университет г. Стокгольма, Лаборатория Аррениуса

Сложные оксиды переходных металлов с перовскитоподобной структурой благодаря своим электрохимическим и каталитическим свойствам привлекают внимание исследователей как перспективные материалы для кислородпроводящих мембран и элементов топливных ячеек.

Ранее нами было исследовано соединение состава $Sr_3YCo_4O_{10.5}$ (так называемая 314-фаза) с перовскитоподобной структурой (пр.гр. $I4/mmm$, $a = 2a_{\text{пер}}$, $c = 4a_{\text{пер}}$), построенной из слоев связанных по вершинам октаэдров CoO_6 , разделенных слоями, содержащими кислородные вакансии [1]. В данной работе были исследованы твердые растворы состава $Sr_3YCo_{1-x}(Fe,Ga)_xO_{12-y}$, $x = 0.5-3.5$.

Синтез соединений проводился цитратным методом. Фазовый состав и параметры элементарных ячеек полученных соединений определялись методом РФА. Катионный состав образцов был подтвержден методом локального рентгеноспектрального анализа (EDX).

Было установлено, что для составов $Sr_3YCo_{1-x}Fe_xO_{12-y}$, $x = 0.5 - 2.0$ и $Sr_3YCo_{1-x}Ga_xO_{12-y}$, $x = 0.5 - 1.5$ (с шагом 0.5) образуются соединения со структурой 314-фазы. Кристаллическая структура соединения $Sr_3YCo_2Fe_2O_{10.5}$ была уточнена на основании нейтронографических данных. Железосодержащие 314 фазы были исследованы при помощи мессбауэрской спектроскопии. Установлено наличие трех различных координационных окружений катионов железа.

По данным РФА, соединения с $x = 2.5$ и 3.0 в случае Fe кристаллизуются в кубической сингонии, $a = a_{\text{пер}}$, однако из данных электронной микроскопии высокого разрешения (HREM) следует, что кристаллиты этих веществ состоят из доменов небольшого размера ($<50\text{\AA}$), в пределах которых наблюдается упорядочение кислородных вакансий.

1. S.Ya. Istomin, J. Grins, G. Svensson, O.A. Drozhzhin, V.L. Kozhevnikov, E.V. Antipov, J. P. Attfield // Chem. Mater., 2003, v. 15, p. 4012 – 4020.

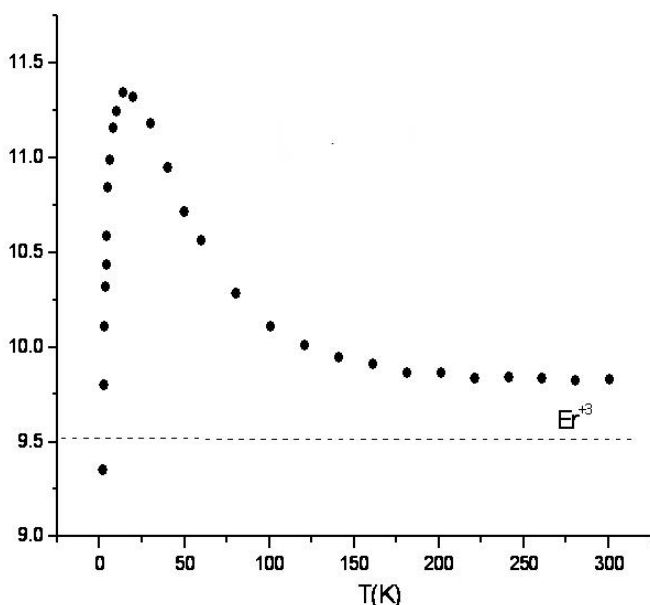
НОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЧЕТЫРЕХЪЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ И КАТИОНОВ Ln^{3+}

Ефремова О.А.

Новосибирский государственный университет

В последнее время большое внимание уделяется проблеме получения полимерных материалов с заданным набором кристаллохимических и других характеристик. При синтезе подобных материалов часто используют концепцию «строительных блоков», которые обеспечивают успешное конструирование твердых тел с заданной размерностью и физико-химическими свойствами. В данной работе в качестве строительных блоков использовали четырехъядерные кластерные анионные комплексы рения $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ ($\text{Q}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) и аквакомплексы лантаноидов. Благодаря своему амбидентатному характеру CN-лиганд способен выступать в качестве мостика между атомом рения с одной стороны и катионом РЗЭ с другой, приводя тем самым к образованию полимерных соединений.

Варьируя природу кластерного аниона $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ ($\text{Q}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) и Ln^{3+} , нами получены координационные полимеры различного состава и размерности. Соединения типа $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5\}_3\{\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}\}_2]\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Q}=\text{S}, \text{Se}$), имеющие каркасное строение, реализуются для серии катионов $\text{La}^{3+} - \text{Gd}^{3+}$. Соединения с общей формулой $(\text{Kat})[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4\}\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}; \text{Kat} = \text{K}^+, \text{H}_3\text{O}^+; \text{Ln} = \text{Tb}^{3+} - \text{Lu}^{3+}$)



кристаллизуются в структуре слоистого типа. Катионы ряда $\text{Sm}^{3+} - \text{Lu}^{3+}$ при взаимодействии с кластерным анионом $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ образуют соединения состава $(\text{H}_3\text{O})[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, имеющие цепочечное строение. В соединениях цепочечного типа обнаружены интересные магнитные свойства (Рис.).

СТРУКТУРНЫЙ ПЕРЕХОД В БРАУНМИЛЛЕРИТОПОДОБНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{Ca}_2\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{MnO}_5$

Калюжная А.С., Абакумов А.М., Розова М.Г., Антипов Е.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Mn-содержащие браунмиллериты рассматриваются как перспективная структурная матрица для создания новых магнеторезистивных материалов. $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_5$ [1] и $\text{Ca}_2\text{GaMnO}_5$ [2] имеют близкие структуры, различающиеся пространственной симметрией ($I2mb$ и $Pnma$) за счет различного упорядочения «левых» и «правых» цепей тетраэдров BO_4 ($B = \text{Al}, \text{Ga}$). Мы провели синтез и исследование твердых растворов $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{MnO}_5$ методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии. Образцы синтезировали керамическим методом из стехиометрических количеств CaCO_3 , Mn_2O_3 , Al_2O_3 и Ga_2O_3 отжигом в токе Ar при $1000^\circ - 1250^\circ\text{C}$. Замещение Ga на Al приводит к переходу от структуры $Pnma$ ($x \leq 0.5$) к структуре $I2mb$ ($x > 0.5$). В кристаллической структуре $\text{Ca}_2\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{MnO}_5$ количества «левых» и «правых» тетраэдрических цепей соотносятся как $\approx 2:1$, в отличие от соотношений 1:1 в структуре $Pnma$ и 1:0 в структуре $I2mb$. Переход от структуры $Pnma$ к структуре $I2mb$ связан с увеличением количества дефектов - антифазных границ с вектором сдвига $R = 1/2[111]$, параллельных плоскости (010), из-за чего вместо чередования «левых» и «правых» цепей в исходной структуре $Pnma$ возникают соседние слои тетраэдров с цепями одинакового типа. С ростом числа антифазных границ при увеличении содержания Al образуются домены структуры $I2mb$ и происходит структурный переход, так как вектор сдвига $R = 1/2[111]$ является трансляцией элементарной ячейки фазы $I2mb$. Можно предположить, что характер упорядочения цепей тетраэдров Ga(Al)- O_4 в браунмиллеритах определяется диполь-дипольными взаимодействиями между цепями. Дипольный момент тетраэдрической цепи возникает из-за кооперативных смещений атомов в слоях Ga(Al)O, причем «левым» и «правым» цепям соответствуют антипараллельные вектора дипольных моментов. Стабилизация того или иного варианта упорядочения тетраэдрических цепей определяется возможностью взаимной компенсации дипольных моментов, зависящей от величины смещений атомов в тетраэдрических цепях и расстояния между слоями Ga(Al)O.

1. A. J. Wright et al // J. of Materials Chemistry, 2002, № 12, p. 978-982.
2. A. M. Abakumov et al // J. of Solid State Chemistry, 2001, № 11, p. 110-111.

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ СОЛЕЙ НИТРОЗОНИЯ

Ковалёв С.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Соли нитрозония представляют интерес в качестве удобных реагентов для получения безводных солей, например нитратов, а также синтеза нитрозосоединений в органической химии. Однако известные методы получения солей нитрозония обычно связаны с использованием нитрозилгалогенидов и требуют довольно сложного экспериментального исполнения. Целью данной работы являлось изучение возможности синтеза солей нитрозония выдерживанием азотнокислых растворов ряда кислот в эксикаторе над фосфорным ангидридом.

В разработанном методе синтез проводят в условиях пониженного давления в эксикаторе над P_2O_5 . В качестве источника катионов NO^+ используют безводную азотную кислоту. Фосфорный ангидрид применяют для связывания образующейся в условиях реакции воды и продуцирования оксидов азота N_2O_4 и N_2O_5 , играющих ключевую роль в ходе синтеза. Для улучшения условий кристаллизации солей нитрозония в качестве растворителя может использоваться безводная уксусная кислота.

В качестве исходных реагентов использовались следующие кислоты: иодноватая, серная, фосфорная, а также пара-толуолсульфоновая (TsOH). Идентификация образующихся соединений проводилась методами РФА и ИК-спектроскопии. Наличие NO^+ подтверждали химическими методами (гидролиз, реакция с KI).

Показано, что в данных условиях соли нитрозония образуют только сильные нелетучие кислоты. В случае HNO_3 изменений не наблюдалось. В системе с фосфорной кислотой образовался вязкий раствор, содержащий оксиды азота, из которого кристаллизовалась безводная H_3PO_4 . В случае H_2SO_4 был получен однофазный кристаллический образец гидросульфата нитрозония $NOHSO_4$.

Выдерживание азотнокислого раствора TsOH над P_2O_5 в течение 4-х недель привело к кристаллизации ранее неизвестного 4-метил-3,5-динитробензол-сульфоната нитрозония. Его структура была установлена методами 1H ЯМР и РСА. Таким образом показана возможность не только получения солей нитрозония, но и нитрования органических соединений в данных условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 04-03-32734.

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КУБАНОВЫЕ КЛАСТЕРЫ $[\text{Mo}_3(\text{MCl})\text{Q}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ (M=Pd, Ni; Q=S, Se): РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Коваленко К.А.

Новосибирский государственный университет, Факультет естественных наук

Кластерные аквакомплексы с кубановым гетерометаллическим остовом $[\text{Mo}_3(\text{MCl})\text{Q}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ (M=Pd, Ni; Q=S, Se) являются легко доступными и устойчивыми соединениями. Кластеры показывают необычную реакционную способность по отношению к ряду фосфорсодержащих соединений. Они вызывают изомеризацию фосфористой $((\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{H})$ и фосфорноватистой $((\text{HO})\text{P}(\text{O})\text{H}_2)$ кислот, а также их фенилзамещенных $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ и $\text{Ph}(\text{HO})\text{P}(\text{O})\text{H}$ в соответствующие трехкоординированные таутомеры, которые стабилизируются координацией по атому палладия за счет освободившейся неподеленной пары на атоме фосфора. Методом ^{31}P ЯМР в растворах доказано образование комплексов с трехкоординированными таутомерными формами. Строение $\{[\text{Mo}_3(\text{NiP}(\text{OH})_3)\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_8\text{Cl}]\text{CB}[6]\}\text{Cl}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ определено методом РСА. Движущей силой реакций является высокое сродство атомов Ni и Pd к мягким донорам – атомам фосфора. Хорошо известно, что группировка P–O–H нестабильна по отношению к таутомеризации в H–P=O. Константы равновесия в водных растворах очень малы ($\sim 10^{-11}$). Тем не менее, изомеризация постулируется в качестве первой стадии процесса координации.

Спектрофотометрически количественно определено, что скорость координации фосфористой кислоты по атому палладия для селеносодержащего кластера в 25 раз больше, чем для серосодержащего. Координация фосфористой кислоты к никелевым кластерам происходит с заметной скоростью только при нагревании до 50–60 °C. Таким образом, реакционная способность увеличивается при переходе от никеля к палладию и от серы к селену. Анализ спектров ^{31}P ЯМР даёт следующий ряд активности фосфорсодержащих молекул:



При выдерживании растворов палладиевых кластеров с фосфорноватистой кислотой по спектрам ^{31}P ЯМР легко наблюдать её окисление в фосфористую и фосфорную кислоты. Палладиевые кластеры в этом случае выступают в качестве катализаторов процесса.

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НОВЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ LnCrGeO_5 ($\text{Ln} = \text{Nd} - \text{Er}, \text{Y}$)

Кондакова Е.С.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Новые сложные оксиды LnCrGeO_5 ($\text{Ln} = \text{Nd} - \text{Er}, \text{Y}$) получены при отжиге стехиометрических смесей оксидов Ln_2O_3 , Cr_2O_3 и GeO_2 в течение 60 часов при температуре 1280°C . Все соединения изоструктурны и кристаллизуются в ромбической сингонии (пр.гр. Pbam) с близкими параметрами элементарных ячеек. Соединения исследованы методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии, а также определены температурные зависимости магнитной восприимчивости и теплоемкости.

Структуры для всех новых фаз уточнены методом Ритвельда. Они содержат рутилоподобные цепочки октаэдров Cr^{3+}O_6 , связанных через противоположные ребра, и вытянутых вдоль оси c . Расстояния $\text{Cr}-\text{Cr}$ в цепи заметно различаются: 2.79 \AA и 2.94 \AA , но становятся близкими при уменьшении ионного радиуса катиона РЗЭ. Аксиальные длины связей $\text{Cr}-\text{O}$ приближаются по величине к экваториальным также при уменьшении радиуса Ln^{3+} . Цепочки соединены между собой через структурные группы Ge_2O_8 . Эти группы образованы двумя связанными через общее ребро квадратными пирамидами GeO_5 , вершины которых направлены в противоположные стороны. Образующийся трёхмерный каркас содержит пятиугольные тоннели, в которых расположены атомы РЗЭ. Данные электронной дифракции и микроскопии высокого разрешения подтвердили полученные структурные результаты. Вычитание собственных магнитных моментов Nd^{3+} и Sm^{3+} позволило вычислить вклад катионов Cr^{3+} в магнитные свойства данных соединений. Короткое расстояние 2.78 \AA , сопоставимое с расстоянием в металле, объясняет заметные димеризационные взаимодействия, в результате которых ионы Cr^{3+} образуют альтернированные $S = 3/2$ спиновые цепочки.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА YSZ - LaSrCuO_{4-δ} МЕТОДОМ ЛОКАЛЬНОГО ЗОНДОВОГО МИКРОАНАЛИЗА

Лежепеков А.В., Саввин С.Н.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

В настоящее время объектом внимания исследователей являются перовскитные оксидные материалы с высокой смешанной (электронной и ионной) проводимостью, поскольку они перспективны для использования в качестве катодов высокотемпературных топливных элементов, датчиков концентрации кислорода, а также в качестве электрокаталитически активных мембран с селективной проницаемостью по кислороду.

Материалы на основе купратов обладают высокой электропроводностью. Известно, что при малом содержании стронция ($x = 0.15, 0.30$), фазы La_{2-x}Sr_xCuO_{4-δ} проявляют металлический тип проводимости, а при значительном увеличении содержания стронция количество анионных вакансий возрастает, что позволяет ожидать подвижность кислорода в структуре и обратимость электрода на основе данных фаз по кислороду. Однако установлено, что в случае манганитов La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ} на границе электрод | электролит возможно образование изолирующего слоя цирконата La, препятствующего быстрому переносу кислорода. Таким образом, целью данной работы являлся синтез купрата LaSrCuO_{4-δ}, приготовление плотных симметричных электрохимических ячеек LSCO | YSZ | LSCO (YSZ = ZrO₂ с добавкой 8 мол. % Y₂O₃) и исследование микроструктуры и химического состава границы раздела LaSrCuO_{4-δ} | YSZ.

Синтез купрата LaSrCuO_{4-δ} проводили керамическим методом на воздухе. Согласно данным РФА был получен однофазный образец ($a = 0.3762(3)$ нм, $c = 1.326(1)$ нм). Методом изостатического горячего прессования была приготовлена симметричная ячейка LaSrCuO_{4-δ}|YSZ|LaSrCuO_{4-δ}, представляющая собой таблетку диаметром 9 мм и толщиной каждого слоя ≈ 1 мм. С помощью локального зондового микроанализа было установлено, что взаимной диффузии компонентов электрода и электролита не происходит и катионный состав синтезированного купрата лантана-стронция отвечает соотношению катионов La:Sr:Cu = 1:1:1.

НОВЫЕ СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ КОБАЛЬТА $\text{Ba}(\text{Co}_{1-x}\text{Y}_x)\text{O}_{3-y}$ ($0.15 < x < 0.33$)

Ломаков М.В., Истомин С.Я., Антипов Е.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах

Кислороддефицитные сложные оксиды кобальта и железа с перовскитоподобной структурой привлекают внимание исследователей в качестве перспективных материалов для получения кислородпроводящих мембран, электродов для топливных ячеек и т.д.

Образцы $\text{Ba}(\text{Co}_{1-x}\text{Y}_x)\text{O}_{3-y}$ ($0.05 \leq x \leq 0.4$) получали на воздухе при температуре 1100°C с использованием цитратного метода синтеза.

Рентгенофазовый анализ показал, что образцы $\text{Ba}(\text{Co}_{1-x}\text{Y}_x)\text{O}_{3-y}$ ($0.15 \leq x \leq 0.33$) имеют кубическую структуру перовскита, параметр a которой меняется от $4.1299(3)\text{Å}$ до $4.1804(3)\text{Å}$. Образцы $\text{Ba}(\text{Co}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{O}_{3-y}$ и $\text{Ba}(\text{Co}_{0.9}\text{Y}_{0.1})\text{O}_{3-y}$ неоднородны и содержат примесь гексагональной фазы неизвестного состава. В образце $\text{Ba}(\text{Co}_{0.6}\text{Y}_{0.4})\text{O}_{3-y}$ помимо основной кубической фазы присутствует примесь Y_2O_3 .

Однофазные образцы были изучены с помощью электронной дифракции, в результате чего была подтверждена кубическая симметрия. Присутствие полос диффузной интенсивности на изображениях электронной дифракции свидетельствует о наличии локального упорядочения В-катионов и/или О-вакансий.

Установлено, что в результате отжига при более низкой температуре, чем температура синтеза, происходит разложение $\text{Ba}(\text{Co}_{1-x}\text{Y}_x)\text{O}_{3-y}$.

Методом йодометрического титрования для однофазных образцов было установлено содержание кислорода: $\text{BaY}_{1/3}\text{Co}_{2/3}\text{O}_{2.55}$, $\text{BaY}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{2.55}$, $\text{BaY}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_{2.51}$.

Измерена кислородная проницаемость для образца $\text{BaY}_{1/3}\text{Co}_{2/3}\text{O}_{2.55}$ при различных температурах. Измерения проводились на таблетке диаметром 12 мм и толщиной 1.5 мм. В термостатическом режиме она составила $6.4 \cdot 10^{-8}$ моль/см²/сек при 850°C и $1.4 \cdot 10^{-7}$ моль/см²/сек при 950°C . При медленном нагреве до 950°C достигнуто значение $1.1 \cdot 10^{-7}$ моль/см²/сек. Рассчитанное значение энергии активации – $39,9$ кДж/моль.

СТЕРЕОИЗОМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Pt(II) И Pd(II) С СЕРИНОМ

Матвеева Л.М.

Новосибирский государственный университет

Интерес к аминокислотам, как лигандам, обусловлен не только их биологической ролью (аминокислоты – составные части белков), но и разнообразием типов соединений, образуемых этими полифункциональными лигандами с переходными металлами.

В настоящей работе разработаны пути синтеза и выделены твердые фазы индивидуальных стереоизомерных комплексов Pt(II) и Pd(II) с оксиаминокислотой – серином ($\text{SerH} = \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$) двух типов: $[\text{M}(\text{Ser})_2]$ (I) и $[\text{M}(\text{SerH})_2\text{Cl}_2]$ (II), где $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$. В комплексах типа (I) серинат – ион координирован бидентатно через NH_2 - и OCO -группы, а в комплексах типа (II) серин является монодентатным лигандом, координированным только через NH_2 - группу.

Синтезированные соединения: цис-, транс- $[\text{Pt}(\text{S-Ser})(\text{R-Ser})]$ (1,2), транс- $[\text{Pt}(\text{S-Ser})_2]$ (3), цис- $[\text{Pd}(\text{S-Ser})_2]$ (4), транс- $[\text{Pd}(\text{S-Ser})(\text{R-Ser})]$ (5) - комплексы типа (I), и транс- $[\text{Pt}(\text{S-SerH})(\text{R-SerH})\text{Cl}_2]$, транс- $[\text{Pt}(\text{S-SerH})_2\text{Cl}_2]$, транс- $[\text{Pd}(\text{S-SerH})(\text{R-SerH})\text{Cl}_2]$ - комплексы типа (II) (R, S- абсолютные конфигурации асимметрического атома углерода). Комплексы (1)-(8) исследовались методами ИК- и ЯМР-спектроскопии (на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{195}Pt).

ЯМР спектроскопические данные растворов комплексов позволяют идентифицировать не только геометрические изомеры, но и диастереомеры. ИК-спектры твердых образцов подтверждают координацию лигандов через NH_2 - и OCO -группы в комплексах типа I и через NH_2 -группу в комплексах типа II.

Для одного из бисхелатов транс- $[\text{Pt}(\text{S-Ser})(\text{R-Ser})]$ получены рентгеноструктурные данные.

Результаты исследований, представленные в докладе, включают не только описание синтеза и идентификации новых стереоизомерных комплексов Pt (II) и Pd (II) с оксиаминокислотой – серином, но и данные по противоопухолевой активности одного из диастереомерных бисхелатов Pt(II), полученные в институте иммунологии СО РАН.

СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОЖНОГО ОКСИДА $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$

Миссюль А.Б.

Санкт-Петербургский государственный университет

Сложные оксиды, содержащие одновременно ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} , в настоящее время активно изучаются, что связано с проявляемым ими эффектом колоссального магнетосопротивления. Важным классом этих веществ являются слоистые перовскитоподобные оксиды, для которых во многих случаях удается получить лучшие характеристики, чем для оксидов, обладающих структурой собственно перовскита, для которых эффект колоссального магнетосопротивления был обнаружен впервые.

Для понимания процесса образования таких структур необходимо учитывать, что перовскитоподобные оксиды обычно синтезируют из нескольких (не менее трех) исходных веществ, которые по топологическим причинам не могут вступать в реакцию одновременно. Таким образом, образование таких оксидов является многостадийным процессом, в котором первоначально образуются относительно простые структуры, которые в дальнейшем взаимодействуют между собой с образованием конечного продукта.

В данной работе представлены результаты изучения процесса образования оксида $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, относящегося к фазам Раддлесдена-Поппера $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=2$), из оксидов неодима и марганца, а также карбоната стронция. Синтез проводился при температуре 1200°C , состав реакционной смеси определялся методом рентгенофазового анализа в интервале времен $3 \div 24$ часа после начала прокаливания.

В результате работы определены промежуточные продукты изучаемой реакции. На основании этой информации и полученных ранее [1] данных о механизме образования алюминатов аналогичной структуры для реакции был предложен структурно-химический механизм и установлена лимитирующая стадия. Подтверждены полученные при изучении алюминатов выводы о предпочтительности для процесса образования фаз Раддлесдена-Поппера при $n=2$ механизма, включающего образование структур типа перовскита и K_2NiF_4 (также относящихся к этому типу), в случае их устойчивости при условиях синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 04-03-32176).

1. И.А. Зверева и др. // Ж. общ. химии, 2001, т. 71, с. 1254-1258.

СОЕДИНЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ В КУКУРБИТ[8]УРИЛ

Митькина Т.В.

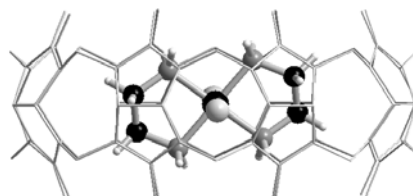
Новосибирский государственный университет

Исследование соединений включения комплексов металлов в макроциклические кавитанды – новое и быстро развивающееся направление супрамолекулярной химии. Кукурбит[*n*]урилы (CB[*n*]) (C_{6n}H_{6n}N_{4n}O_{2n}) (*n* = 5 ÷ 10) представляют собой класс молекул с крупной жесткой гидрофобной внутренней полостью (диаметр 8.8 Å для *n* = 8), способной к инкапсулированию различных гостей подходящего размера, как катионных, так и нейтральных.

Целью нашей работы является синтез и изучение реакционной способности соединений включения CB[8], в которых в качестве гостя выступают комплексы Ni^{II}, Cu^{II}, Co^{III} с этилендиамином, диэтилентриамином и цикламом.

Получено соединение включения комплекса никеля с цикламом в кукурбит[8]урил {[Ni(cyclam)]@CB[8]}Cl₂·16H₂O (**1**), устойчивое в кристаллической фазе и в водном растворе, что подтверждено РСтА, ИК- и ЭСП¹.

При прямом взаимодействии CB[8] с *транс*-[M(en)₂X₂]ⁿ⁺ (M = Ni^{II}, Cu^{II}, Co^{III}; X = Cl⁻, H₂O) выделен ряд соединений включения, характеристика которых методами РСтА, ESI-MS, ИК, ЭСП, ¹H-ЯМР и ЭПР-спектроскопии доказывает существование комплексов гость-хозяин как в твердой фазе, так и в растворе. Впервые наблюдалась реакция селективного включения *транс*-[Co(en)₂Cl₂]⁺ в CB[8] из смеси *цис*- и *транс*-изомеров, с последующим выделением {[*транс*-[Co(en)₂Cl₂]⁺@CB[8]}Cl·17H₂O.



Синтезировано соединение включения стехиометрии гость:хозяин = 2:1 состава {[Cu(dien)(4,4'-bipy)(H₂O)]₂@CB[8]}(ClO₄)₄·11H₂O (**2**) при обработке **1** избытком комплекса Cu^{II}. По данным РСтА, **2** относится к новому типу соединений "металлокомплекс внутри CB[8]", в котором атомы металла расположены вне полости CB[8], а два лиганда 4,4'-bipy инкапсулированы внутрь хозяина.

1. Т.В. Митькина и др. // Изв. АН, Серия хим., 2004, № 11, с. 2414-2419.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРОФОСФАТА ОЛОВА(II) $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Митяев А.С.

МГУ им М. В. Ломоносова, Химический факультет

Пирофосфат двухвалентного олова $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ привлекает интерес исследователей благодаря перспективе его использования в качестве анода в литиевых источниках тока. В ходе данной работы впервые определена кристаллическая структура двух модификаций $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Объёмные образцы охарактеризованы методами мёссбауэровской спектроскопии и ДТА.

Рентгенографически чистый образец $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ получен нагреванием стехиометрической смеси SnO и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в динамическом вакууме в течение 24 часов при температуре 550°C . Бесцветные монокристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ для рентгеноструктурного анализа получены выдерживанием образца при 580°C в течение месяца. Низкотемпературная модификация $\beta\text{-Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ кристаллизуется в триклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 5.2776(5) \text{ \AA}$, $b = 11.5413(12) \text{ \AA}$, $c = 11.6360(12) \text{ \AA}$, $\alpha = 102.911(8)^\circ$, $\beta = 99.303(8)^\circ$, $\gamma = 98.899(8)^\circ$ ($V = 668.2(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$). Структура $\beta\text{-Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ содержит изолированные пирофосфатные группы $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$, а атомы олова находятся в вершине треугольных пирамид атомов кислорода. Неподелённая электронная пара олова(II) дополняет его координационное окружение до псевдотетраэдра. Положение неподделённой пары определено при помощи расчёта функции электронной локализации (ELF). На мёссбауэровском спектре помимо дублета двухвалентного олова присутствует малоинтенсивный пик Sn^{+4} , относящийся, по видимому, к примесной аморфной фазе. Величина изомерного сдвига для Sn^{+2} $\delta = 3.37(2) \text{ мм/с}$ соответствует гибридизации $5s^{1.4}5p^{0.6}$.

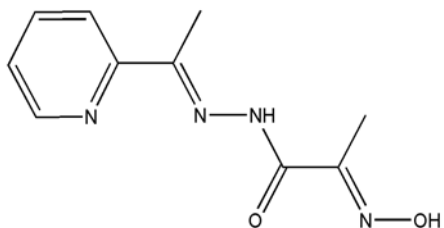
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ претерпевает обратимый фазовый переход при 370°C . Высокотемпературная модификация ($\alpha\text{-Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$) имеет моноклинную ячейку с параметрами $a = 7.177(2) \text{ \AA}$, $b = 9.286(2) \text{ \AA}$, $c = 5.289(1) \text{ \AA}$, $\beta = 106.05(1)^\circ$ ($V = 339.3(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$). Структура $\alpha\text{-Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ решена *ab-initio* по высокотемпературным порошковым рентгеновским данным (пр. гр. $\text{P}2_1/\text{n}$). Основное отличие высокотемпературной модификации – эквивалентность фосфатных тетраэдров пирофосфатной группы $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ и, как следствие, появление в структуре $\alpha\text{-Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ центра инверсии.

НОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 3d-МЕТАЛЛОВ С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ОКСИМСОДЕРЖАЩИМИ ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

Мороз Ю.С., Фрицкий И.О. Слива Т.Ю.

Киевский национальный университет им. Т. Шевченко

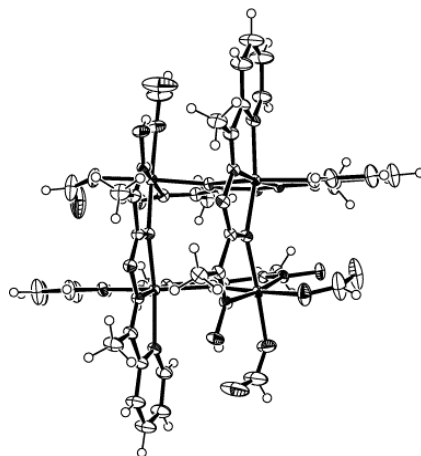
Синтезирован новый полидентатный лиганд (2E)-(оксимино)-N'-(1-(пиридин-2-ил)этилиден)пропаногидразид (POP), на основе которого получен ряд координационных соединений с солями 3d-металлов.



POP

Комплексообразующие свойства нового лиганда в водных растворах изучены методами рН-потенциометрии, спектрофотометрии и ЭПР. Рассчитаны константы образования комплексов, исследовано распределение комплексных частиц в зависимости от рН раствора. Идентичность синтезированных координационных соединений была подтверждена методами элементного и рентгено-фазового анализа, ESI масс-спектрометрии. Комплексы были исследованы с использованием методов ИК, ЯМР-ЭПР- и электронной спектроскопии, а полиядерные соединения – также методом измерения статической магнитной восприимчивости на магнетометре SQUID.

POP проявляет тенденцию к образованию как моно-, так и полиядерных комплексов, что подтверждается результатами масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа трех координационных соединений: $[\text{Ni}_4(\text{POP-H})_4(\text{HCOO})_4] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{POP-H})_2]\text{NO}_3$ и $[\text{Zn}(\text{POP})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Координационные числа центральных атомов 6(Co,Ni) и 5(Zn). В тетраядерном комплексе лиганды координированы с образованием трех хелатных циклов с участием оксимного, азометинового, пиридинового азотов и карбонильного кислорода.



Молекулярное строение $[\text{Ni}_4(\text{POP-H})_4(\text{HCOO})_4] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

НОВЫЕ СЛОИСТЫЕ ОКСОГАЛОГЕНИДЫ ВИСМУТА В СИСТЕМАХ PbO - BiOX - CuX (X = Cl, Br, I): СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Москвин Д.Н., Глушков К.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Соединения висмута со слоистыми структурами интенсивно исследуются в связи с разнообразием их прикладных свойств и богатством структурной химии. Для получения соединений с заданными структурами и свойствами важно знание взаимосвязи особенностей структурных фрагментов и обусловленных ими (или их сочетаниями) свойств. Поэтому актуален поиск новых структурных единиц, изучение их особенностей (нестехиометрия и границы твердых растворов, их зависимость от условий синтеза, сочетания с другими элементами и т.д.).

В работе моделированы и получены новые сложные оксогалогениды висмута со структурами, производными от известного ионного проводника LaOAgS. В системе PbO, BiOCl, CuCl при 500 - 600°C получены пять новых соединений с сильно дефектной по ионам Cu⁺ кристаллической структурой:

1. Pb_xBi_{2-x}O₂Cu_xCl₂ ($x \approx 0.35 - 0.75$ при 500°C), структурный тип LaOAgS. При 600°C верхний предел не меняется, но при малых x образуется соединение с новой, пока не известной структурой (**2**);

3. Pb_{1+x}Bi_{3-x}Cu_xO₄Cl₃ ($x \leq 0.7$ при 600°C), структурный тип *анти*-La₃O₂Ni₄P₄;

4. Pb_xBi_{2-x}Cu_{1+x}O₂Cl₃ ($x = 0.4 - 0.7$ при 600°C), вероятная структура *анти*-Bi₂YO₄Cu₂Se₂;

5. Pb_xBi_{4-x}Cu_{1+x}O₄Cl₅ ($x = 0.5 - 0.7$ при 600°C), вероятная структура срастания на основе BiOCl и **4**.

Аналоги твердых растворов **1** и **3** получены и с другими галогенами: Br (**1** и **3**) и I (только **1**), при этом область гомогенности растворов типа **1** сужается от оксохлоридов и оксобромидов ($0.3 < x < 0.7$) к оксоиодиду ($0.3 < x < 0.5$).

Методом профильного анализа по Ритвельду уточнены детали кристаллических структур Pb_{0.6}Bi_{1.4}Cu_{0.6}O₂X₂ (X = Cl и Br): *P4/nmm*, $Z = 1$, $a = 3.9469(1)\text{\AA}$, $c = 8.2914(2)\text{\AA}$, $R_p = 0.107$, $\chi^2 = 1.50$ (Cl); $a = 3.9787(1)\text{\AA}$, $c = 8.8346(2)\text{\AA}$, $R_p = 0.119$, $\chi^2 = 1.60$ (Br). Предсказано существование изоструктурных серий типа **1** - **5** при замещении Bi³⁺ не только на Pb²⁺, но и Ca²⁺ - Ba²⁺, $\frac{1}{2}$ (Li⁺ + Bi³⁺), $\frac{1}{2}$ (Na⁺ + Bi³⁺) и т. д., получены первые представители некоторых из них.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА БЕНЗОДИОКСАНОВЫХ β-АМИНОКЕТОНОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С ЦИНКОМ

Муралев А.Е.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Интерес к органическим и координационным соединениям, обладающим фотолюминесценцией в синей области спектра связан с поиском новых электролюминесцентных материалов. Среди соединений, обладающих люминесценцией в синей области спектра, известны комплексы цинка с органическими лигандами. Комплексообразование, в этом случае, позволяет изменять люминесцентные свойства самих лигандов, смещая полосу их испускания в коротковолновую область.

В данной работе в качестве объектов исследования были выбраны бензодиоксановые β-аминокетоны (РВАК), содержащие различные по химической природе заместители (рис. 1).

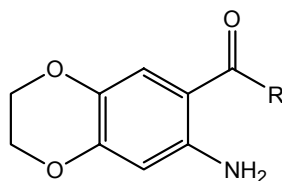


Рис. 1. Бензодиоксановые β-аминокетоны (R=C₆H₅, CH(CH₃)₂, C₃H₈, C₂H₅)

Лиганды были получены по методике [1] и охарактеризованы методами Н¹ЯМР, УФ-спектроскопии и фотолюминесценции. Обнаружено, что эти соединения испускают в синей области спектра (λ = 460 нм). При этом, интенсивность люминесценции растворов лигандов возрастает при изменении R в ряду C₆H₅ < CH(CH₃)₂ < C₃H₈ < C₂H₅. В качестве модельного соединения с наиболее интенсивной люминесценцией для получения комплексов с цинком был выбран EtBAK (C₂H₅BAK).

Были получены комплексы Zn(CF₃COO)₂*EtBAK и Zn(CH₃COO)₂*EtBAK. В растворе спектры люминесценции комплекса и лиганда практически одинаковы, что свидетельствует о крайне слабом комплексообразовании. Однако, в спектре твердого комплекса Zn(CF₃COO)₂*EtBAK обнаружена люминесценция в зеленой части спектра. Таким образом можно сделать вывод об образовании слабых комплексов данных лигандов и цинка, непригодных в качестве синих электролюминесцентных материалов, что, однако, не уменьшает интереса к самим лигандам.

1. С.С. Мочалов, А.В. Косынкин и др. // ХГС, 1994, № 5, с. 601-607.

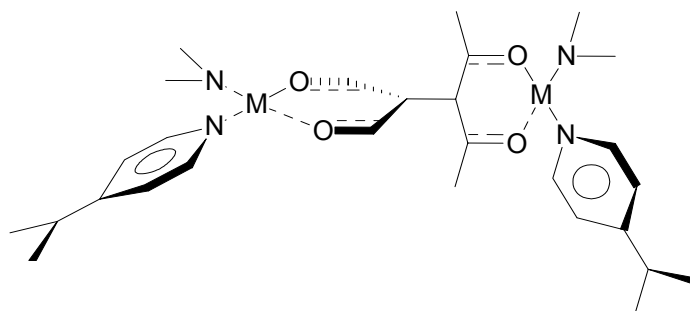
ДИЗАЙН КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ С ЦЕОЛИТОПОДОБНЫМ СТРОЕНИЕМ

Муха Ю.П.

Киевский национальный университет им. Т. Шевченко

Синтез трехмерных координационных полимеров с микропористым строением является перспективным при создании материалов с ценными ионообменными, адсорбционными и каталитическими свойствами [1].

В качестве лиганда для синтеза координационных полимеров использован 3,4-диацетилгександион-2,5 (H₂L). Комбинирование неплоскостного бисхелатного лиганда с традиционно мостиковым 4,4'-бипиридином (bipy) может привести к формированию больших спиральных фрагментов вместо замыкания циклов, как происходит в случае с плоскими бисхелатными лигандами [2].



Синтезирован и исследован ряд соединений состава [ML(bipy)] и [M₂A₂L(bipy)₂] (M = Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺; L = 3,4-диацетилгександион-2,5; A⁻ = Cl⁻, NCS⁻, OAc⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻).

Соединение состава [Cu₂(NO₃)₂L(bipy)₂] исследовано методом PCA. За счет неплоскостного строения лиганда(L) происходит формирование гигантских спиральных образований из 12 атомов меди в одном витке. В структуре наблюдается формирование трехмерного координационного полимера с диаметром пор около 24Å. Четыре идентичные сети переплетены, что существенно уменьшает размеры пор.

1. C. Janiak. // J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2003, p. 2781-2804.
2. R. Robson. // J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2000, p. 3735-3744.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ba_{1-x}Sr_xFe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 0.4$) С ТРИДИМИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

Николаев И.В.¹, Абакумов А.М.¹, Васильев А.Н.²

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,

²МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет

Моноферрит бария $BaFe_2O_4$ имеет структуру заполненного тридимита, в которой, в зависимости от условий синтеза, реализуется различная ориентация тетраэдров FeO_4 , связанных между собой через вершины. Катионы бария заполняют каналы в каркасе, образованном тетраэдрами FeO_4 . Возможность реализации нецентросимметричной структуры (модификация $T > 1000^\circ C$ с пр. гр. $Bb2_1m$ [1]), и сильное спин-спиновое взаимодействие между соседними катионами Fe^{3+} позволяют рассматривать этот материал в качестве потенциального мультиферроика, где может ожидать взаимное влияние магнитных и диэлектрических свойств. Целью данной работы является изучение влияния среднего радиуса А-катиона на характер искажения тридимитоподобной структуры моноферрита бария.

Синтез образцов проводился в кварцевых ампулах при остаточном давлении 10^{-2} мбар при температуре $1100^\circ C$ в течение 130 – 150 часов. В качестве исходных веществ использовались BaO , SrO и Fe_2O_3 . Были получены однофазные образцы твердых растворов $Ba_{1-x}Sr_xFe_2O_4$ с $x = 0, 0.1, 0.2$. При $x > 0.2$ образцы содержат примесь $BaSrFe_4O_8$. Твердые растворы $Ba_{1-x}Sr_xFe_2O_4$ имеют структуру $BaFe_2O_4$ с пр.гр. $Bb2_1m$. Величины параметров элементарных ячеек закономерно уменьшаются с увеличением содержания стронция от $a = 19.056(3)$, $b = 5.381(2)$, $c = 8.447(4)$ для $x = 0$ до $a = 19.039(2)$, $b = 5.371(6)$, $c = 8.427(8)$ для $x = 0.2$

Для образцов с $x = 0, 0.1, 0.2$ измерены зависимости магнитной восприимчивости и теплоемкости от температуры. На полученных кривых наблюдается резкое уменьшение величины магнитной восприимчивости для состава с $x = 0$ при 60 К в 4 раза, для $x = 0.1$ при 100 К в 8 раз, для $x = 0.2$ при 120 К в 12 раз. Полученные кривые для теплоемкостей не демонстрируют наличие фазовых переходов при данных температурах.

1. H. Mitsuda, S. Mori, C. Okazaki. // Acta Crystallogr., 1971, v. B27, p. 1263.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВЫХ НИТРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

V И Mo: $\text{VO}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cs}[\text{VO}_2(\text{NO}_3)_2]$, $\text{MoO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cs}[\text{MoO}_2(\text{NO}_3)_2]$

Паламарчук Д.В.¹, Морозов И.В.², Троянов С.И.²

¹МГУ им. М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах,

²МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Выдерживанием азотнокислых растворов в эксикаторе над P_2O_5 синтезированы и исследованы методом рентгеноструктурного анализа оксонитратные комплексы ванадия(V) и молибдена(VI). Для получения нитратных комплексов ванадия металлический ванадий растворяли в безводной HNO_3 . Полученный раствор помещали в эксикатор с P_2O_5 . Во втором опыте в раствор предварительно добавляли избыток нитрата цезия. По прошествии 2-3 недель в первом опыте была получена гидролизующаяся на воздухе маслянистая жёлтая жидкость. Сопоставление ИК спектра, температуры кипения и других свойств полученного вещества с литературными данными позволили заключить, что эта жидкость является тринитратом ванадила $\text{VO}(\text{NO}_3)_3$. Во втором опыте были получены гигроскопичные золотистые кристаллы. РСА полученного вещества показал, что образовался ранее неизвестный $\text{Cs}[\text{VO}_2(\text{NO}_3)_2]$. Кристаллическая структура $\text{Cs}[\text{VO}_2(\text{NO}_3)_2]$ состоит из катионов Cs^+ и бесконечных оксонитратованадатных анионов, имеющих цепочечное строение $[-\text{VO}(\text{NO}_3)_2-\text{O}-]_n^{n-}$. На основании полученных данных и данных, известных из литературы, предложена схема гидролиза $\text{VO}(\text{NO}_3)_3$.

Для получения производных оксонитрата молибдена в качестве исходных соединений использовался парамолибдат аммония и оксид молибдена(VI). Во втором случае в раствор бы добавлен нитрат цезия. В результате выдерживания в эксикаторе над P_2O_5 в обоих случаях произошла кристаллизация бесцветных кристаллов, быстро тускнеющих на воздухе. РСА показал, что в первом случае был получен диоксонитрат молибдена $\text{MoO}_2(\text{NO}_3)_2$, во втором ранее неизвестный $\text{Cs}[\text{MoO}_2(\text{NO}_3)_3]$. Кристаллическая структура $\text{MoO}_2(\text{NO}_3)_2$ состоит из бесконечных зигзагообразных цепей, совпадающих по составу с цепочечными анионами динитрата диоксованадия: $[-\text{MoO}(\text{NO}_3)_2-\text{O}-]_n$. Кристаллическая структура $\text{Cs}[\text{MoO}_2(\text{NO}_3)_3]$, напротив, состоит из островных анионов $[\text{MoO}_2(\text{NO}_3)_3]$.

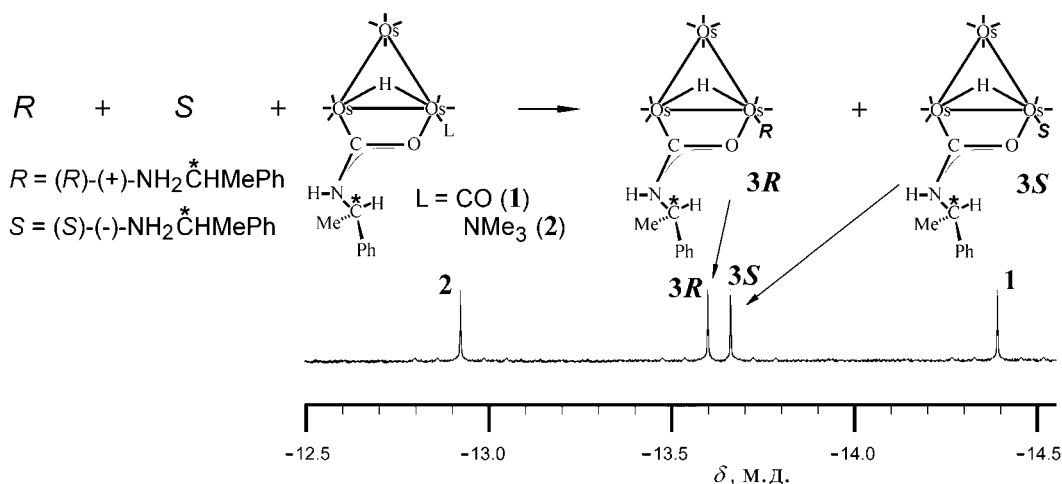
Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, грант № 04-03-32734.

ГОМОХИРАЛЬНЫЕ OS₃-КОМПЛЕКСЫ КАК НОВЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРНОГО СОСТАВА АМИНОСОЕДИНЕНИЙ

Погребняк В.М.

Новосибирский государственный университет

Контроль за продуктами энантиоселективных реакций, за энантиомерной чистотой лекарственных и других препаратов требует использования современных универсальных методов и реагентов для определения энантиомерного состава хиральных соединений. Целью работы является разработка оригинального способа анализа хиральных аминов ¹H ЯМР методом с использованием гомохиральных кластеров (μ-H)Os₃{μ-OC-(R)-NHCHMePh}(CO)₉L (L = CO (1), NMe₃ (2)). Рабочей областью спектра при анализе является гидридная область (δ < 0), свободная от сигналов алифатических протонов.



Проведено сравнительное исследование физико-химических свойств в ряду из 8 родственных гомохиральных комплексов (μ-H)Os₃{μ-OC-(R)-NHCHMePh}(CO)₉L {L = CO (1), NMe₃ (2), R-(+) и S-(-)-NHCHMePh (3R и 3S)}. Определена абсолютная конфигурация двух представителей этого ряда. Взаимное положение μ-H сигналов 3R и 3S в спектрах ¹H ЯМР коррелирует с конфигурацией аминлиганда, и Δδ между ними достаточное (0.062 м. д.) для проведения анализа R/S состава α-фенилэтиламина в форме этих комплексов. Разработаны два способа анализа энантиомерного состава NH₂CHMePh в соответствии с двумя способами его связывания в комплексы 3R и 3S: при прямом замещении L = NMe₃ (2) и при окислительном замещении L = CO (1) в присутствии Me₃NO. Показано, что образование комплексов (μ-H)Os₃(μ-X)(CO)₉L (X = OH, OSCNHCH₂COOEt, OSCNHCHMePh; L = амин, фосфин) при реакции (μ-H)Os₃(μ-X)(CO)₁₀ с Me₃NO в присутствии L идет как через образование координационно-ненасыщенной частицы [(μ-H)Os₃(μ-X)(CO)₉], так и по альтернативному механизму. тносительный вклад двух механизмов зависит от природы μ-X, растворителя и не зависит от природы L.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМ $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$)

Разумкова И.А.

ГОУ ВПО Тюменский государственный университет

Цель работы состоит в изучении фазовых равновесий в системах $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ (La , Nd , Gd , Er) и установление закономерностей на весь ряд редкоземельных элементов.

Построены фазовые диаграммы систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ (La , Nd , Gd , Er), сделан предварительный прогноз.

В системе $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ образуется соединение состава ScLaS_3 орторомбической структуры с параметрами элементарной ячейки (э.я.): $a = 0,718$ нм; $b = 0,653$ нм; $c = 0,960$ нм, с температурой конгруэнтного плавления 2250 К. Координаты эвтектик 27 мол. % La_2S_3 ; 1900 К и 70 мол. % La_2S_3 ; 1800 К.

Фазовые диаграммы состояния систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ (Nd , Gd) качественно подобны и относятся к типу систем с конгруэнтно плавящимся соединением. В системах образуется соединения стехиометрического состава ScLnS_3 , кристаллизующиеся в ромбической сингонии (пр. гр. Pnma с параметрами э.я.: ScNdS_3 $a = 0,712$ нм; $b = 0,645$ нм; $c = 0,949$ нм; ScGdS_3 $a = 0,704$ нм; $b = 0,639$ нм; $c = 0,947$ нм) и плавящиеся конгруэнтно. На основе фазы ScLnS_3 образуется двухсторонняя область гомогенности.

В системе $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ наблюдается усложнение фазового равновесия. Образуются два сложных сульфида: 1) ScErS_3 (с параметрами э.я.: $a = 0,697$ нм; $b = 0,633$ нм; $c = 0,942$ нм) плавящийся с разложением; 2) ScEr_3S_6 (с параметрами э.я.: $a = 1,073$ нм; $b = 1,183$ нм; $c = 0,381$ нм; $\gamma = 108,2^\circ$) плавящийся конгруэнтно. На основе фазы Sc_2S_3 наблюдается протяженная область гомогенности до 30 мол. % Er_2S_3 .

В ряду систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) характер фазовых равновесий зависит от соотношения радиусов скандия и редкоземельных элементов: Sc^{3+} ($r = 0,86$ Å); La^{3+} ($r = 1,19$ Å); Lu^{3+} ($r = 1,00$ Å) [1], следует ожидать изменения характера соотношений Sc_2S_3 и Ln_2S_3 . По этой причине образующиеся в начале ряда фазы плавятся конгруэнтно и не образуют областей гомогенности. Термодинамическая стабильность в ряду уменьшается, наблюдается увеличение области твердого раствора и усложнение фазового равновесия.

1. M. Husain, Alka Batra, K. S. Srivastava // Polyhedron, 1989, v. 8, p. 1233-1237.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКОВ НА ОСНОВЕ β -ДИКЕТОНАТОВ ЛЮТЕЦИЯ

Селиванов Д.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

В последнее время, все больший практический и научный интерес вызывают соединения, сочетающие в себе металлы различной природы вследствие возможного проявления ими необычных химических и физических свойств. К таким соединениям относятся гетеробиметаллические комплексы на основе РЗЭ и $3d$ -металлов, возможность применения которых простирается от катализа и молекулярных магнетиков до осаждения с их помощью тонких пленок и покрытий методом МОСVD. Для получения $3d-4f$ гетеробиметаллических комплексов можно использовать различные синтетические подходы. Одним из наиболее применимых вариантов синтеза является стратегия использования комплекса $3d$ -металла как дополнительного нейтрального лиганда, входящего в координационную сферу иона РЗЭ.

Целью данной работы являлся синтез и исследование новых гетеробиметаллических комплексов на основе лантанида с наименьшим размером ионного радиуса – лютеция, $[\text{Lu}(\text{pta})_3\text{M}(\text{SchiffBase})]$, где Hpta = пивалоилтрифторацетон, $\text{M} = \text{Ni}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II})$, $\text{H}_2(\text{SchiffBase})$ = основание Шиффа, полученное конденсацией одного моля этилендиамина и двух молей салицилового альдегида ($\text{H}_2(\text{salen})$) или ацетилацетона ($\text{H}_2(\text{acacen})$). Полученные соединения были охарактеризованы методами ИК-спектроскопического, элементного и ПМР-анализов (для соединений, не содержащих медь). Данные РСА показали, что структура $[\text{Lu}(\text{pta})_3\text{Cu}(\text{salen})]$ состоит из изолированных биметаллических молекул, связанных между собой в димерные фрагменты посредством взаимодействий меди с ароматическим фрагментом $\text{Cu}(\text{salen})$ соседней молекулы. Реализация подобных взаимодействий приводит к существенному искажению окружения иона меди, которое в свободном комплексе $\text{Cu}(\text{salen})$ является плоско-квадратным.

Полученные комплексы были исследованы методами термического анализа и изотермической вакуумной сублимации. Установлено, что комплексы, содержащие медь, способны сублимироваться без изменения состава, в то время как комплексы на основе Ni-содержащих дополнительных лигандов сублимируются с заметным разложением на исходные монометаллические комплексы.

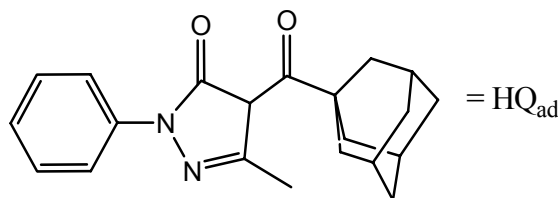
СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ АЦИЛПИРАЗОЛОНОВ С Tb И Eu

Семёнов С. Н., Дроздов А.А., Троянов С.И., Золин В.Ф.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Комплексы 4-ацилпиразол-5-онов с тербием и европием были успешно использованы при создании излучающих слоёв в электролюминесцентных ячейках (OLED). Такие комплексы, в отличие от органических люминесцентных материалов, обеспечивают узкие линии испускания при высокой интенсивности.

Из анализа имеющихся данных был сделан вывод, что для обеспечения большей интенсивности люминесценции углеводородный радикал должен иметь жёсткую структуру [1]. Для обеспечения летучести радикал должен быть объёмным и насыщенным. Этим требованиям удовлетворяет адамантил. Поэтому первым этапом был синтез соответствующего лиганда с адамантильным радикалом при ацильной группе. Синтез проводили по стандартной методике, ацилированием 1-фенил-3-



метилпиразолон-5-она хлорангидридом Eu(III), Tb(III); L = Phen (o-фенантролин), Dipy (2,2'-дипиридил), Me₂Dipy (4,4'-диметил-2,2'-дипиридил). Для лиганда и комплексов европия состав подтверждён так же методом ¹H ЯМР спектроскопии. Для лиганда HQ_{ad} и комплекса состава Tb(Q_{ad})₃(Me₂Dipy) был проведён рентгеноструктурный анализ. HQ_{ad} кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой P2₁/C. Основным структурным элементом кристалла HQ_{ad} являются бислои, образованные по принципу липидного бислоя. Пиразолоновые кольца обращены внутрь слоя и взаимодействуют по π - π типу, а адамантильные группы находятся снаружи. Кристалл Tb(Q_{ad})₃(Me₂Dipy) имеет пространственную группу C 2/C с необычно большими параметрами элементарной ячейки: a = 28.006(6) Å, b = 9.671(1) Å, c = 49.694(10) Å, β = 96.66(2). Основной структурный элемент - молекулярные фрагменты Tb(Q_{ad})₃(Me₂Dipy). Измерены спектры фотолюминесценции всех полученных твёрдых соединений.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ МАРГАНЦА
RCaSnMnO₆ СО СТРУКТУРОЙ ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА
(R = РЗЭ(III) ИЛИ Y)**

Серяков С.А., Абакумов А.М., Розова М.Г., Антипов Е.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

В представленной работе исследовалась возможность получения сложных оксидов марганца, с упорядочением октаэдров MnO₆ в изолированные слои (MnO₂)_∞, что представляет интерес для изучения электрических и магнитных свойств низкоразмерных систем. Способность к послойному упорядочению ионов В (В = Ti³⁺, Mn³⁺, Cu²⁺, Ni³⁺) в двойном перовските AA'BB'O₆ была высказана Андерсоном [1], впервые описавшим слоистый купрат La₂CuSnO₆.

Синтез фаз предполагаемого состава RCaSnMnO₆ (R = РЗЭ(III) или Y) был проведен исходя из оксидов R₂O₃, CaO, SnO₂, MnO₂ и Mn₂O₃ путем двукратного отжига в кварцевой вакуумированной ампуле: 100 ч при температуре 900⁰С с последующим перетиранием и выдерживанием 150 ч при 1100⁰С. РФА полученных образцов показал, что в случае R = La, Nd – Gd, Dy образовалась новая фаза. В случае R = Y, Ho-Tm была обнаружена только смесь CaSnO₃ и RMnO₃.

Рентгенограммы полученных веществ индицируются в ромбической сингонии, систематические погасания рефлексов соответствуют пространственной группе *Rnma*, $Z = 2$; $a : b : c \approx \sqrt{2} \cdot a_{\text{пер}} : 2 \cdot a_{\text{пер}} : \sqrt{2} \cdot a_{\text{пер}}$ ($a_{\text{пер}}$ – параметр ячейки кубического перовскита), что свидетельствует о реализации структурного типа GdFeO₃ с неупорядоченным расположением октаэдров SnO₆ и MnO₆. Параметры элементарных ячеек полученных образцов представлены в таблице:

R	La	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy
<i>a</i> , Å	5,6784(6)	5,7103(10)	5,7168(6)	5,7126(13)	5,7130(11)	5,6957(5)
<i>b</i> , Å	7,9105(14)	7,851(3)	7,7955(14)	7,815(2)	7,7949(14)	7,7823(12)
<i>c</i> , Å	5,5657(7)	5,5077(13)	5,4763(10)	5,4748(12)	5,4607(8)	5,4364(6)

Метрика элементарной ячейки и пространственная симметрия были подтверждены данными электронной дифракции для NdCaSnMnO₆. Для образца SmCaSnMnO₆ было проведено уточнение структуры методом Ритвельда ($R_1 = 0.0390$, $R_p = 0.0191$), которое подтвердило принадлежность данного соединения к структурному типу GdFeO₃.

1. M.T. Anderson et al // Prog. Solid State Chem., 1993, v. 22, p. 197.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРЕМНИЙЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРОКСИАПАТИТОВ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$ ($x \leq 1$)

Соин А.В.¹, Вересов А.Г.¹, Путляев В.И.²

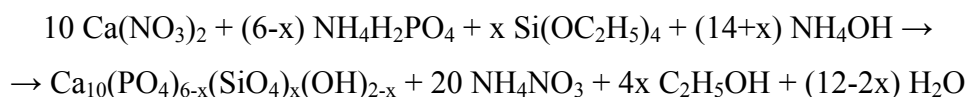
¹МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах,

²МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Материалы на основе гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) используются для создания искусственных заменителей костной ткани человека. Химическое модифицирование гидроксиапатита является основным методом управления биологической активностью материала, изготовленного на его основе. Биоактивность – комплексная характеристика материалов, учитывающая, помимо биологических процессов роста и дифференциации клеток, также: скорость растворения материала в слабокислой среде, создаваемой определенными группами клеток; скорость осаждения гидроксилатапатита из межтканевой жидкости организма на поверхности материала [1]. Поскольку речь идет о материалах медицинского назначения, то выбор модифицирующих добавок существенно ограничен. В настоящее время большой интерес представляет синтез термически стабильных керамических материалов на основе кремнийсодержащего гидроксиапатита: показано, что присутствие силанольных (Si-OH) групп на поверхности материала способствует сращиванию имплантата с костью [2].

Данная работа заключалась в получении порошков ГА, модифицированных кремнием, исследовании их термической стабильности, получении прочной и пористой керамики на их основе и изучении поведения керамических материалов в модельных реакциях “in vitro”.

Порошки Si-ГА были получены раствором методом согласно уравнению:



Полученные порошки, образцы после термической обработки и керамические материалы были исследованы методами РФА, электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, XFS и EDX. Биоактивные свойства керамических образцов исследовались в модельном растворе, имитирующем состав межтканевой жидкости (SBF) при 37°C.

1. L.L. Hench // J. Am. Ceram. Soc., 1998, v. 81, p. 1705.

2. I.R. Gibson, S.M. Best, W. Bonfield // J. Biomed. Mater. Res., 1999, v. 44, p. 422.

АЛКОКСИСИЛАНОЛЯТЫ МЕТАЛЛОВ. СИНТЕЗ СИЛИКАТОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Сулова Е.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Основное число публикаций по применению золь-гель метода синтеза окисных материалов посвящено силикатам металлов с использованием $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (ТЭОС). Тем не менее, данные об этоксисиланолятах – $\text{M}(\text{OEt})_n\text{mSi}(\text{OEt})_4$ или $\text{M}[\text{OSi}(\text{OEt})_3]_n$ – гипотетических предшественниках силикатов – в литературе практически отсутствуют.

В настоящей работе проведено исследование взаимодействия алкоголятов и гидроокисей металлов с $\text{Si}(\text{OR})_4$, изучены условия образования алкоксисиланолятов, а также мета- и ортосиликатов бария и кальция (с помощью золь-гель технологии).

Исследование систем $\text{NaOEt-Si}(\text{OEt})_4\text{-EtOH}$, $\text{Ba}(\text{OEt})_2\text{-Si}(\text{OEt})_4\text{-EtOH}$, $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3\text{-Si}(\text{OPr}^i)_4\text{-PrOH}$ при 25°C методами растворимости и кондуктометрии показало, что комплексобразование в них не происходит. Образование связи Si-O-Al не имеет места и при термообработке смеси $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3\text{-Si}(\text{OPr}^i)_4$ (7 ч при 200°C) или ее микрогидролизе в тех же условиях (подтверждено методом ИК-спектроскопии).

В качестве исходного в синтезе этоксисиланолятов использовали $\text{NaOSi}(\text{OEt})_3$, полученный по реакции:



Для синтеза $\text{M}[\text{OSi}(\text{OEt})_3]_n$ использовали обменную реакцию натриевого комплекса с хлоридами металлов. В настоящей работе синтезирован $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{OEt})_3]_4$ (до последнего времени были известны только производные Na, K, Al). $\text{Ca}(\text{OH})_2$ не вступает в реакцию с $\text{Si}(\text{OEt})_4$.

Применение золь-гель метода для получения силикатов было изучено на примере систем $\text{M}^{\text{II}}(\text{OEt})_2\text{-Si}(\text{OEt})_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ba}, \text{Ca}$). Микро- и макрогидролиз спиртовых растворов проводился при соотношениях $[\text{M}]:[\text{Si}]:[\text{H}_2\text{O}] = n:1:m$, $n = 1, 2$, $m = 1, 200$. Продукты исследовались методами химического анализа, ИК, РФА, ДТА, ТГА и электронной спектроскопии. При $[\text{Ba}]:[\text{Si}] = 1:1$ уже при $80\text{-}90^\circ\text{C}$ кристаллизуется BaH_2SiO_4 (наряду с аморфным $\text{BaSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), теряющий воду $<380^\circ\text{C}$ с кристаллизацией BaSiO_3 при 850°C . M_2SiO_4 кристаллизуются соответственно при $>700^\circ\text{C}$ (Ca) и $\sim 1000^\circ\text{C}$ (Ba). Размер частиц после отжига составляет 1-2 мкм.

НОВЫЕ КИСЛЫЕ ТРИФТОРАЦЕТАТЫ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

Токарева А.О., Терещенко Д.С., Болталин А.И., Троянов С.И.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Ранее в литературе описаны синтез и строение тетрагидратов трифторацетатов никеля и кобальта (II). Они могут быть получены взаимодействием металлов или основных карбонатов с водным раствором трифторуксусной кислоты [1].

В настоящей работе впервые получены и структурно изучены безводные трифторацетатные комплексы кобальта и никеля. Навески $M(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ растворяли в трифторуксусном ангидриде и выдерживали над P_4O_{10} до удаления растворителя. Перекристаллизацией полученных неустойчивых на воздухе соединений из безводной трифторуксусной кислоты получены монокристаллические образцы. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа (РСтА) данные соединения представляют собой трехъядерные линейные комплексы, каждая пара атомов металла связана между собой тремя бидентатными трифторацетатными группами. Состав полученных соединений отвечает формуле $[\text{M}_3(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CF}_3\text{COOH})_6]\text{CF}_3\text{COOH}$, $M = \text{Co}$ (**1**) и Ni (**2**). Кристаллографические данные: **1**, пр. гр. $\text{P } \bar{1}$, $a = 13.199(6) \text{ \AA}$, $b = 14.649(6) \text{ \AA}$, $c = 15.818(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.04(4)^\circ$, $\beta = 114.32(4)^\circ$, $\gamma = 108.55(4)^\circ$, $V = 2611.3(19) \text{ \AA}^3$, $Z=2$, $R_1=0.0480$, $wR_2 = 0.0972$; **2**, пр. гр. $\text{R } \bar{3}$, $a = 13.307(2) \text{ \AA}$, $c = 53.13(1) \text{ \AA}$, $V = 8148(2) \text{ \AA}^3$, $Z=6$, $R_1 = 0.1112$, $wR_2 = 0.2949$.

Для изучения влияния условий синтеза на продукты реакции навеску $\text{Ni}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ растворяли в 99%-ной трифторуксусной кислоте. Согласно данным РСтА в данных условиях происходит образование частично гидратированного кислого трифторацетата никеля $[\text{Ni}_3(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CF}_3\text{COOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{CF}_3\text{COOH})_2$ (**3**). Общий мотив кристаллической структуры подобен описанному выше. Кристаллографические данные: пр. гр. $\text{P } \bar{1}$, $a = 9.121(18) \text{ \AA}$, $b = 10.379(2) \text{ \AA}$, $c = 12.109(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 84.59(3)^\circ$, $\beta = 72.20(3)^\circ$, $\gamma = 82.80(3)^\circ$, $V = 1080.94(40) \text{ \AA}^3$, $Z=1$, $R_1 = 0.0334$, $wR_2 = 0.0771$.

Так, частичная замена бидентатнокоординированных трифторацетатных групп на молекулы воды не приводит к разрушению трехъядерного каркаса комплекса.

1. С.А. Касьянов // Материалы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов 2001».

**ФОРМИРОВАНИЕ ИМИДОИЛАМИДИНОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ
Ni(II)-ПРОМОТИРОВАННОГО СПАРИВАНИЯ ОРГАНОНИТРИЛОВ И
КЕТОКСИМА**

Тронова Е.А.¹, Копылович М.Н.², Помбейро А.Ж.Л.², Кукушкин В.Ю.¹

¹*Санкт-Петербургский государственный университет,*

²*Технический университет Лиссабона, Португалия*

Осуществление реакций взаимодействия органических нитрилов RCN (R = Me, Et, изо-Pr) с NiX₂•6H₂O (X = Cl, NO₃) и 2-пропаноноксимом (Me₂C=NOH) с последующим добавлением [изо-Pr₄N](NO₃) приводит к образованию нитратов амидиния – [RC(=NH₂)NH₂](NO₃) [1]. При использовании NiX₂•2H₂O реакция протекает в ином направлении. В результате взаимодействия RCN (R = Me, Et, изо-Pr, н-Pr, CH₂Cl, CH₂C₆H₄OMe-п) с NiCl₂•2H₂O и 2-пропаноноксимом образуются имидоиламидиновые комплексы Ni – [Ni{N(H)=C(R)NHC(R)=NH}₂]²⁺ [2]. В случае реакции твердых органонитрилов RCN (R = C₆H₄CN-п, C₆H₄CN-м) с системой Ni(CH₃COO)₂•4H₂O/MeEtC=NOH происходит формирование нейтральных имидоиламидинов – [Ni{N(H)=C(R)NC(R)=NH}₂].

Реакции протекают при кипячении в течение суток с выходами 60–80%. Все полученные соединения охарактеризованы методами элементного анализа, ФАВ масс-спектрометрии, ИК, ЯМР ¹H, ¹³C{¹H} спектроскопии и РСТА (для некоторых комплексов).

Имидоиламидиновые комплексы могут быть использованы как синтоны при получении триазинов, в качестве прекурсоров в синтезе серо- и фосфорсодержащих азотистых гетероциклов.

1. M. N. Kopylovich, V. Yu. Kukushkin, M. F. C. Guedes da Silva, M. Haukka, J. J. R. Fraústo da Silva, A. J. L. Pombeiro // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 2001, p. 1569–1573.
2. M. N. Kopylovich, A. J. L. Pombeiro, A. Fischer, L. Kloo, V. Yu. Kukushkin, Inorg. Chem., 2003, v. 42, p. 7239–7248.

УТОЧНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ПОИСК НОВЫХ СЛОЖНЫХ ГАЛОГЕНТЕЛЛУРИТОВ (СЕЛЕНИТОВ) СВИНЦА И ВИСМУТА

Ульянова Е.А.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Многие из известных галогентеллуридов (селенитов) висмута и свинца проявляют нестандартные физические свойства. Однако в структурном отношении эти соединения охарактеризованы недостаточно. Для установления взаимосвязи между составом и характером структуры фаз в указанном классе соединений необходимо уточнение их структур и расширение этого семейства.

В настоящей работе предпринят поиск фаз типа $\text{Bi}\text{ЭO}_3\text{X}$ ($\text{Э} - \text{Se, Te; X} - \text{Cl, Br}$), в которых трехзарядный висмут был бы полностью или частично заменен на комбинацию двух- и однозарядного катионов. В качестве таких катионов нами были выбраны Pb^{2+} и Na^+ (K^+), вследствие близости их ионных радиусов. Для реализации сформулированного подхода были приготовлены образцы трех серий составов: $\text{PbO}\cdot\text{ЭO}_2\cdot\text{MX}$ (I), $\text{PbO}\cdot\text{ЭO}_2\cdot\text{BiOCl}\cdot\text{MCl}$ (II), $\text{PbO}\cdot\text{TeO}_2\cdot 6\text{MX}$ (III), где $\text{Э} - \text{Te, Se, M} - \text{Na, K, X} - \text{Cl, Br}$. Исходные смеси отжигали в запаянных вакуумированных ампулах при 400°C (I, II) или 800°C (III). Согласно результатам РФА конечных продуктов, в описанных условиях формирование четверных фаз не происходит, взаимодействие указанных компонентов приводит к образованию галогентеллуридов (селенитов) свинца или висмута. Очевидно, геометрический фактор является необходимым, но недостаточным критерием для реализации прогнозируемых соединений.

Сделан вывод о пригодности галогенидов натрия в качестве флюса для получения монокристаллов галогентеллуридов указанных металлов. Так, отжигом смеси состава $\text{PbO}\cdot\text{TeO}_2\cdot 6\text{NaBr}$ были получены кристаллы $\text{Pb}_3\text{TeO}_4\text{Br}_2$. Состав кристаллов установлен на основе результатов их EDX-анализа ($\text{Pb}:\text{Te}:\text{Br} = 3:1:2$) и структурного рентгенодифракционного эксперимента. Исследуемое вещество кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a=3.987(4)$, $c=12.92(3)$ Å и относится к структурному типу фаз Силена. Его структура построена из тройных флюоритоподобных слоев, разделенных слоями бромид-анионов. На основании порошкового нейтронно-дифракционного эксперимента получена модель структуры $\text{BiTe}_2\text{O}_5\text{Cl}$, трактуемая как искаженный вариант (пространственная группа $R-3$) структуры типа фаз Силена.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО СЛОЖНОГО ОКСИДА ВАНАДИЯ



Цирлин А.А.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Важнейшей структурной особенностью оксидов ванадия является разнообразие координационного окружения этого атома, позволяющее реализовывать самые разные схемы взаимного расположения полиэдров. В тех случаях, когда степень окисления атомов ванадия меньше +5, в системе появляются *d*-электроны и, соответственно, возникают многочисленные варианты магнитных структур. Особенно интересны те оксиды ванадия, которые имеют магнитно низкоразмерную структуру, то есть содержат цепи, ленты или слои полиэдров магнитного катиона.

В настоящей работе получен новый сложный оксид ванадия $\text{K}_2\text{SrV}_3\text{O}_9$. Кристаллическая структура этого соединения уточнена методом Ритвельда по порошковому рентгеновскому данным. Элементарная ячейка $\text{K}_2\text{SrV}_3\text{O}_9$ имеет ромбическую симметрию; $a = 10.1922 \text{ \AA}$, $b = 5.4171 \text{ \AA}$, $c = 16.1425 \text{ \AA}$, Sp. Gr. Pnma, $Z = 4$. В структуре $\text{K}_2\text{SrV}_3\text{O}_9$ атомы ванадия координированы в квадратных пирамидах с одной короткой, ванадильной связью. Квадратные пирамиды связаны в изолированные цепи через тетраэдры V^{+5}O_4 ; катионы калия и стронция упорядоченно расположены между цепями. Таким образом, по своему строению $\text{K}_2\text{SrV}_3\text{O}_9$ подобен $\text{Na}_2\text{SrV}_3\text{O}_9$, однако увеличение размера одного из катионов приводит к «выпрямлению» цепей и повышению симметрии кристаллической структуры.

$\text{K}_2\text{SrV}_3\text{O}_9$ проявляет типичные для одномерных систем магнитные свойства. Температурная зависимость магнитной восприимчивости хорошо описывается соотношением Боннера-Фишера [1] с обменным интегралом $J \approx 80 \text{ К}$. Между тем, прямая связь между полиэдрами V^{+4}O_5 через атом кислорода в структуре отсутствует. Таким образом, $\text{K}_2\text{SrV}_3\text{O}_9$ является ещё одним примером сложного оксида ванадия, в котором значительное сверхобменное взаимодействие реализуется по сложному пути $\text{V}^{+4}-(\text{V}^{+5}\text{O}_4)-\text{V}^{+4}$, то есть с участием полиэдра немагнитного катиона.

1. J.C. Bonner, M.E. Fisher // Phys. Rev., 1964, v. 135, p. A640.

**ПРИ ПОДДЕРЖКЕ КОМИССИИ ПО РАБОТЕ С МОЛОДЕЖЬЮ
НАУЧНОГО МЕЖВЕДОМСТВЕННОГО СОВЕТА ПО
РАДИОХИМИИ**

Отделение «Радиохимия»

Состав жюри:

Федосеев В.М.	профессор, д.х.н. - председатель
Бадун Г.А.	доцент, к.х.н. - зам.председателя
Калмыков С.Н.	доцент, к.х.н. - секретарь
Абрамов А.А.	профессор, д.х.н.
Алиев Р.А.	доцент, к.х.н. (НИИЯФ МГУ)
Бекман И.Н.	профессор, д.х.н.
Бердоносков С.С.	доцент, д.х.н.
Новиков А.П.	ст. н.сотр., д.х.н. (ГЕОХИ РАН)
Пресняков И.А.	ст. н.сотр., к.х.н.
Тананаев И.Г.	ст. н.сотр., д.х.н. (ГЕОХИ РАН)

СОРБЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИОКСИДА ОБЕДНЕННОГО УРАНА ПО ОТНОШЕНИЮ К НЕПТУНИЮ

Батук О.Н.

МГУ им. М.В. Ломоносова

Получение ядерного топлива для нужд ядерного технологического цикла привело к накоплению значительных запасов так называемого обедненного урана (ОУ). В настоящее время ОУ хранится на дневной поверхности в виде высокотоксичного гексафторида урана (UF_6). Возможные способы утилизации ОУ в промышленном масштабе сводятся к производству смешанного оксидного топлива и изготовлению контейнеров для транспортировки радиоактивных отходов (РАО). В настоящей работе впервые исследована возможность использования ОУ в форме диоксида в качестве геохимического барьера в местах захоронения РАО. Целью работы было исследование сорбционных свойств диоксида обедненного урана по отношению к нептунью-237.

В качестве объектов исследования были выбраны препараты диоксида обедненного урана, получаемые в промышленности при разных температурах отжига в восстановительной атмосфере. Для диагностики препаратов использовали методы потенциометрического титрования, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, адсорбции азота при 77 К и расчет по уравнению БЭТ, распределение частиц по размерам получали методом динамического светорассеяния. Для установления соотношения U/O в объеме образцов и на поверхности использовали методы рентгенофазового анализа и рентгенофотоэлектронной спектроскопии.

Исследование сорбции Np(IV) и Np(V) проводили в различных условиях. Сорбция как Np(IV), так и Np(V) из деионизованной воды зависит от концентрации U(VI) в поверхностном окисленном слое препаратов - она возрастает от менее окисленного образца к более окисленному. Существенного различия в сорбции как Np(V) так и Np(IV) из раствора, моделирующего природную воду предполагаемого хранилища РАО различными препаратами не наблюдается. Сорбция Np(V) сопровождается частичным восстановлением до Np(IV). Способность препаратов оксида урана к восстановлению актинидов является важным свойством для создания геохимических барьеров, т. к. подвижность четырехвалентных актинидов существенно меньше, чем пятивалентных.

Работа поддержана грантом МНТЦ 2694.

СОРБЦИЯ Pu(V) НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ГЕМАТИТЕ (α -Fe₂O₃) В ПРИСУТСТВИИ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Блинова О.А.

Институт физической химии РАН

Распространение (миграция) радионуклидов в окружающей среде во многом определяется геохимическими условиями данной среды (окислительно-восстановительная обстановка, минеральный и органический состав) и как следствие – набором физико-химических форм (окислительно-восстановительные состояния, органические и неорганические комплексы, коллоиды), которыми данный радионуклид представлен в конкретной взятой экосистеме.

Актиниды представляют серьезную опасность для окружающей среды ввиду их высокой токсичности и высокой миграционной способности в высших степенях окисления. Гуминовые вещества (ГВ) играют важную роль в распределении физико-химических форм актинидов и их миграции ввиду способности к восстановлению и комплексообразованию актинидов, а также образованию коллоидных форм и сорбции на минералах.

Данная работа посвящена изучению поведения плутония на границе минерал – природная вода в присутствии природных и синтетических гуминовых веществ.

Изучена кинетика сорбции Pu(V) на низкотемпературном гематите (α -Fe₂O₃) в присутствии синтетической гуминовой кислоты (ГК, Aldrich) при различных концентрациях ГК. Было показано, что в данных условиях возможно восстановление Pu(V) до Pu(IV), что обуславливало его быструю сорбцию на поверхности гематита. Показано, что скорость восстановления увеличивается с ростом концентрации ГК. Изучена кинетика восстановления Pu(V) гуминовыми и фульвокислотами (ФК), выделенными из реальных почв в районе ПО «Маяк». Было показано, что скорость восстановления увеличивается с уменьшением молекулярной массы в ряду GK < ФК < низкомолекулярные органические кислоты.

Полученные данные позволяют проводить модификацию ГВ с целью восстановления и мобилизации (связывания) актинидов для использования полученных ГВ в качестве геохимических барьеров.

КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ ШЛАКОВ ОТ СЖИГАНИЯ ОТРАБОТАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

Бортникова М.С., Карлина О.К., Павлова Г.Ю.

ГУП МосНПО «Радон»

В настоящее время в связи с возрастающими объемами отработанных ионообменных смол на предприятиях атомной промышленности проблема их кондиционирования является весьма актуальной. Целью кондиционирования является сокращение исходного объема смол, а также перевод их в устойчивую форму, исключающую переход радионуклидов в окружающую среду в условиях долговременного хранения. Для сокращения объема радиоактивных ионообменных смол производится их сжигание.

В ГУП МосНПО «Радон» разрабатывается технология сжигания отработанных ионообменных смол с помощью металлизированного порошкообразного топлива.[1] В рамках данной работы проводится поиск оптимального состава топлива, применяемого для сжигания радиоактивных ионообменных смол с целью достижения необходимой полноты сгорания ионообменных смол и получения шлака со свойствами, обеспечивающими устойчивость кондиционированного продукта. Для кондиционирования шлака используется магний-фосфатная композиция основной структурообразующей фазой которой является гекса-гидрат магний-калий-фосфата $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$. Также совершенствуется способ получения магний-фосфатной композиции с изучением ее физико-химических характеристик.

В эксперименте использовали шлак от сжигания ионообменной смолы марки КУ-2-8 с исходной удельной активностью $3,5 \cdot 10^4$ Бк/кг. Полученные образцы конечного продукта магний-фосфатной керамики содержат до 60% масс. исходного шлака. Механическая прочность керамической матрицы равна 6 МПа (допустимая прочность для цементных компаундов ≥ 5 МПа). Скорость выщелачивания $90Sr+90Y$ из образцов $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ г/см²*сут на 28 сутки, что соответствует требованиям ГОСТ. Скорость выщелачивания основных компонентов матрицы (Mg^{2+} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Na^+) составила на 28 сутки не более $1 \cdot 10^{-4}$ г/см²*сут.

1. Разработка термических технологий включения РАО в устойчивые монолитные матрицы. Разработка технологий переработки РАО с использованием керамики и стеклоподобных матриц: Отчет о НИР (промежуточный)/МосНПО «Радон». Инв.№ 615 - Сергиев Посад - 2003. - 21 с.

ФОТОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ОБЪЕКТОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА

Гайнуллина Е.И.

МГУ им. М.В. Ломоносова

Фотонно-активационный анализ (ФАА) основан на регистрации радиоактивного излучения продуктов ядерных реакций, протекающих под действием фотонов высоких энергий. Для проведения экспериментов мы использовали разрезной микротрон созданный в НИИЯФ МГУ. Были анализированы аттестованные образцы донных отложений, в которых обнаружили свыше 21 элементов и рассчитаны пределы обнаружения для многих из них. Предложены оптимальные условия эксперимента, такие как: энергия пучка и длительность облучения, время выдерживания после облучения, длительность измерения. Выбрана оптимальная конфигурация мишени. В среднем чувствительность определения элементов, дающих долгоживущие продукты активации несколько выше, поскольку в этом случае возможно длительное накопление гамма-спектра. Кроме того, к моменту измерения успевают распасться большая часть короткоживущих радионуклидов, что существенно снижает непрерывную область спектра, обусловленную комптоновским рассеянием. Полученные пределы обнаружения многих элементов (рис. 1) соизмеримы с соответствующими величинами, полученными другими авторами. Исследовались эффекты ядерной интерференции. Для этого мы проводили эксперименты при разных энергиях от 20-50 МэВ. Изучено мешающее влияние осколков деления урана на определение других элементов.

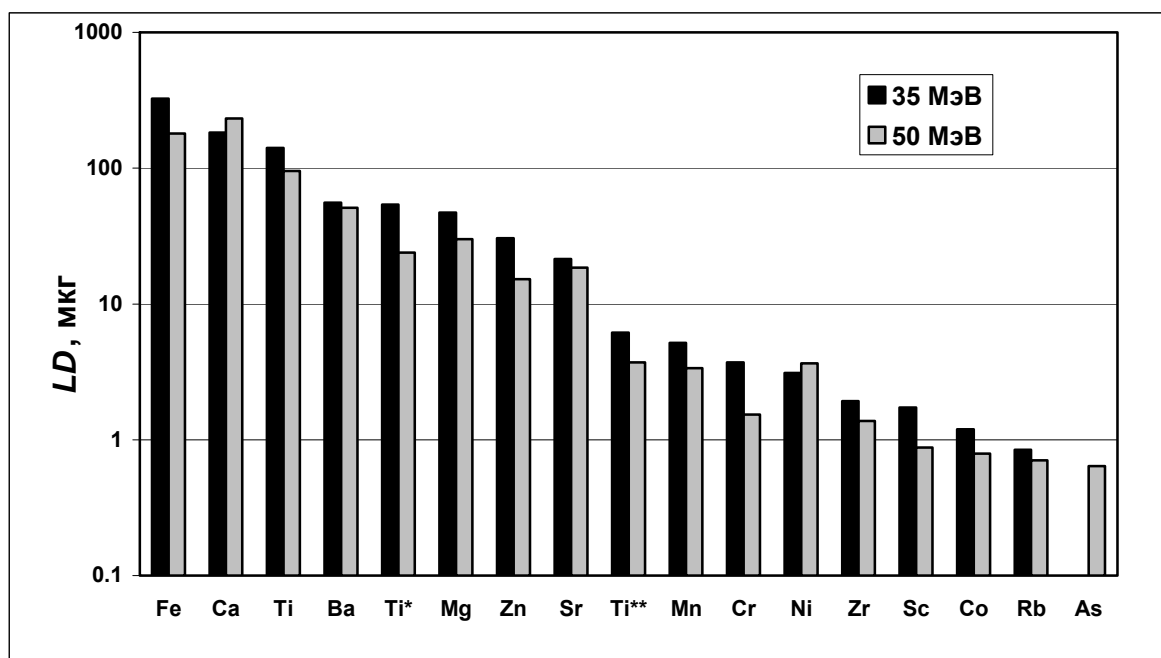


Рис. 1. Пределы обнаружения различных элементов в донных отложениях

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ГИДРОГЕЛЕВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

Годин А.В., Николаев А.Л., Куликов Л.А., Перфильев Ю.Д.

МГУ им. М.В. Ломоносова

Кристаллизация различных веществ в полимерных гидрогелях широко распространена в природе и технологической практике. Изучение кристаллизации в гелевых телах позволяет выявить ряд моментов, открывающих возможность ее использования в медицине, в частности в сочетании с ультразвуковым воздействием [1]. Особый интерес, в связи с этим, представляет выявления закономерностей влияния природы полимерной матрицы и ультразвука на параметры процесса фазообразования.

В работе были получены осадки твердых фаз $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ в полиакриламидном геле и в желатине методом встречной диффузии. Методом мессбауэровской спектроскопии прослежено старение осадков, а также оценено влияние ультразвука на динамику изменения соотношения различных форм гидроксида железа полученных в водном растворе и полиакриламидном геле. Анализ результатов показывает, что природа полимерной матрицы влияет на соотношение синтезированных в ней форм гидроксида железа. Особенно сильное влияние на их соотношение при синтезе как в матрице, так и в растворе оказывает ультразвуковое воздействие.

Наряду с методом мессбауэровской спектроскопии для изучения фазообразования применялся метод сканирующей электронной микроскопии. Для этого специально была разработана методика подготовки гидрогелевых образцов. С помощью сканирующей электронной микроскопии были исследованы образцы гидроксида железа и кальциевой соли органического красителя осажденные в различных гелевых системах (полиакриламид, желатин, агароза). Показано влияние природы матрицы на процессы фазообразования.

Разработана математическая модель фазообразования в пористом слое при встречном поступлении реагентов. С привлечением этой модели произведены расчеты, описывающие поведение таких систем при различных кинетических параметрах.

1. Мелихов И.В., Николаев А.Л., Андропова Н.В., Трещалина Е.М. Механизм кристаллизации в полимерных гелях в аспекте сонодинамической терапии онкологических заболеваний. ДАН, 2003, т.390, № 1, с. 53.

ПОЛУЧЕНИЕ [³H]-ПАНТОТЕНАТА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЕГО ЗАХВАТА И БИОТРАНСФОРМАЦИИ НЕЙРОСТРУКТУРАМИ

Евкович И.Н.¹, Чернышева М.Г.²

¹*Институт биохимии Национальной АН Беларуси,*

²*МГУ им. М.В. Ломоносова*

В последние годы установлена патогенетическая роль пантотеновой кислоты (ПК) и ее коферментной формы – СоА в развитии нейродегенеративной патологии. Процесс захвата и биотрансформации ПК в ЦНС ограничен высокоспецифичными механизмами, дальнейшее изучение которых, как и поиск эффективных предшественников СоА возможен только путем использования радионуклидов. Перспективным видится использование меченных тритием соединений, и их получение с помощью метода термической активации трития. В данной работе проведено исследование зависимости выхода меченного тритием D-пантотената натрия (ПКNa) от энергии атомов, падающих на мишень. Мишень готовили лиофилизацией водного раствора ПКNa на стенках реакционного сосуда. Реакцию с атомарным тритием проводили при давлении газа 0,5 Па, когда обеспечивался свободный пролет атомов от атомизатора до мишени. Температуру вольфрамовой проволоки меняли в пределах 1740-1980 К. После введения трития проводили анализ меченых продуктов с помощью ТСХ и ВЭЖХ. Найдено, что выход ³H-ПКNa от температуры атомизатора имел экстремальную зависимость с максимумом при 1900 К. ³H-ПКNa с удельной радиоактивностью 0,1 ТБк/г использовали для исследования его захвата и биотрансформации нейроструктурами мозга белых крыс линии Wistar при внутривентриальном введении. Экстракты гомогенатов мозга и плазмы крови хроматографировали (ВЭЖХ) и фракции измеряли методом сцинтилляционного счета. На фоне снижения циркулирующей в крови радиоактивности выявлено накопление ПК-содержащих соединений в отделах мозга: мозжечок > гиппокамп > ствол > большие полушария. Установлено, что интенсивность образования фосфо-ПК в гиппокампе заметно выше, чем в больших полушариях и характеризуется быстрым периодом насыщения. В целом процесс фосфорилирования ПК в больших полушариях мозга отличается высокой интенсивностью, однако дальнейшая биотрансформация фосфо-ПК в СоА ограничена.

Работа выполнена по грантам РФФИ № 03-03-32410 и БРФФИ № Б04-238.

СВЯЗЫВАНИЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНОКСИДА И ПРОПИЛЕНОКСИДА С ЛИПИДНЫМИ МЕМБРАНАМИ И КЛЕТКАМИ

Жирнов А.Е.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, jyrnoff@yandex.ru

Устойчивость раковых клеток к лекарственной терапии, возникающая в процессе лечения опухолей является серьезной проблемой онкологии. Недавно было показано, что совместное с лекарством введение блок-сополимеров этиленоксида и пропиленоксида (проксанолов) способствует преодолению устойчивости раковых клеток. При этом проксанолы практически не влияют на транспорт лекарств в раковые клетки, чувствительные к химиотерапии. Причины избирательности действия проксанолов остаются до настоящего времени неизвестными. Для исследования причин избирательного воздействия полимеров на клетки, устойчивые к химиотерапии, в настоящей работе мы исследовали связывание проксанолов с искусственными липидными мембранами и живыми клетками.

Для исследования связывания полимера с мембранами использовали меченные тритием проксанолы. Тритий вводили в препараты с помощью метода термической активации. Целевой продукт очищали с помощью гельпроникающей хроматографии. Удельная радиоактивность препарата оказалась равной 0,8 ТБк/ммоль, что соответствует примерно одному атому трития на молекулу полимера.

Коэффициент распределения полимера между водным раствором и фазой мембран из фосфатидилхолина оказался равным 76, что указывало на довольно низкое сродство полимера к мембранам. При этом введение в мембрану холестерина приводило к снижению коэффициента распределения в несколько раз.

Связывание полимера с клетками было почти на два порядка выше, чем с липидными везикулами. При этом сродство клеток к полимеру увеличивалось в следующем ряду: нормальные лимфоциты < чувствительные к химиотерапии клетки < резистентные клетки.

Таким образом, использование полимеров, меченных тритием, позволило дать количественную оценку степени взаимодействия биологически активных полимеров с модельными мембранами и клетками.

Работа поддержана грантами РФФИ № 03-03-32410, №03-03-32629.

СОРБЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ ПОРОШКАМИ ВАТЕРИТА И КАЛЬЦИТА, ПОЛУЧЕННЫМИ УЗ-МЕТОДОМ

Знаменская И.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова

Высокодисперсные порошки неорганических веществ находят широкое применение в качестве носителей, наполнителей, катализаторов и сорбентов в различных областях химии, химической технологии и медицине. Важное значение они имеют для извлечения из водной среды радионуклидов, особенно таких, как долгоживущие радионуклиды стронция, церия и цезия. При этом желательно, чтобы сорбция радионуклидов протекала необратимо. В качестве неорганических сорбентов радионуклидов используют оксиды, гидроксиды, сульфаты, карбонаты и др. Для обеспечения необратимого характера сорбции необходимо, чтобы использованный сорбент в ходе сорбции перекристаллизовывался, причем радионуклид переходил с поверхности частиц сорбента в их внутренний объем. В данной работе исследована сорбция стронция-90 и дочернего иттрия-90 на высокодисперсном ватерите, полученном с использованием УЗ-поля. Ватерит представляет собой метастабильную при обычных условиях фазу CaCO_3 , а его стабильная модификация – кальцит. Для сравнения изучена сорбция указанных радионуклидов и на высокодисперсных препаратах кальцита.

Для получения ватерита использовали растворы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2CO_3 с концентрацией 0,1 моль/л. Осаждение проводили в условиях облучения реакционной среды УЗ-полем (УЗ-генератор «Альбедо», частота 2,6 МГц, мощность 40 Вт) при $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Кальцит получали длительной перекристаллизацией ватерита в водной среде при этой же температуре. Синтезированные препараты характеризовали по данным рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и изотермам сорбции азота (БЭТ).

Сорбцию стронция-90 и дочернего иттрия-90 изучали при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$ из растворов без носителя и из растворов, содержащих $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ в концентрации 10^{-4} - 10^{-3} моль/л. Установлено, что сорбция радионуклидов ватеритом протекает в 2 стадии. На первой стадии (ее продолжительность 15-20 мин) происходит адсорбционный захват поверхностью сорбента. На второй стадии (продолжительность несколько суток) наблюдается переход радионуклидов в объем частиц осадка, что приводит к необратимому захвату радионуклидов препаратами карбоната кальция.

ВЫДЕЛЕНИЕ ОЛОВА-117m ИЗ ОБЛУЧЕННОЙ ПРОТОНАМИ СУРЬМЯНОЙ МИШЕНИ

Ким Дон Кю

МГУ им. М.В. Ломоносова

В последние годы значительно возросло использование радионуклидов не только в диагностике, но и в терапии различных заболеваний, в первую очередь онкологических. В настоящее время ведутся активные исследования в области получения радиофармпрепаратов на основе ^{117m}Sn , ^{166}Ho , ^{212}Bi , ^{225}Ac , ^{214}Po .

Олово ^{117m}Sn является перспективным изотопом для радионуклидной терапии из-за относительно короткого периода полураспада (13,6 суток), низкоэнергетичных электронов конверсии (130 и 159 КэВ) и испускаемых γ -квантов 159 КэВ. В настоящее время начаты исследования по использованию диэтилентриаминпентаацетата олова (IV) для паллиативного лечения онкобольных с костными метастазами.

^{117m}Sn наиболее перспективно получать облучением сурьмы протонами на ускорителях заряженных частиц, т.к. это приводит к получению радионуклида без носителя. Мишень из металлической сурьмы облучали на линейном ускорителе ИЯИ РАН (г. Троицк) при энергии протонов 30-70 МэВ. При облучении образуются с различными выходами более 20 радионуклидов теллура, олова, сурьмы, индия, кадмия и серебра, с выходом целевого изотопа $\approx 10\%$.

Поэтому перед нами стояли следующие задачи: Растворение мишени и удержание в достаточно компактном водном растворе больших количеств сурьмы (20-50 г). Сброс материалов мишени, т.к. в большинстве исследованных экстракционных систем сурьма экстрагируется либо лучше других присутствующих радионуклидов, либо мешает их селективной экстракции. Селективное выделение изотопов олова с высоким выходом. Доказательство радиохимической чистоты полученного нуклида.

На основании литературных и собственных данных нами была предложена методика переработки сурьмяных мишеней, включающая в себя следующие основные стадии: 1. Растворение мишени в HCl с добавлением окислителей (HNO_3 , Cl_2). 2. Экстракция матричного материала (сурьмы) ди-н-бутиловым эфиром. 3. Перевод оставшейся смеси нуклидов в иодидные растворы. 4. Экстракция олова (IV) бензолом, очистка экстрагента. 5. Реэкстракция олова 0,1 М раствором NaOH. 6. Контроль нуклидного состава по γ -спектрам на каждой стадии. 7. Определение радиохимической чистоты и расчет выхода целевого продукта.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛЕНТНОСТИ НЕПТУНИЯ В СОСТАВЕ КОМПЛЕКСОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА ОБЕДНЕННОГО УРАНА

Михайлина А.В., Батук О.Н.

МГУ им. М.В. Ломоносова

В результате деятельности предприятий атомной промышленности в мире накоплены значительные запасы обедненного урана (ОУ), нарабатываемого в процессе обогащения природного урана в виде высокотоксичного фторида. Потенциальная возможность использования ОУ в форме диоксида в качестве инженерного геохимического барьера в местах захоронения радиоактивных отходов требует оценки его сорбционных свойств по отношению к техногенным радионуклидам, установления возможности протекания различных окислительно-восстановительных реакций при контакте с природными водами, его химической, радиационной и термостойкости. Из литературы известны восстановительные свойства четырехвалентного урана по отношению к нептунью в растворе [1]. Целью представляемой работы было исследование потенциальной восстановительной способности диоксида урана, т. е. исследование валентности нептуния в составе комплексов на поверхности препаратов диоксида обедненного урана.

Образцы диоксида урана насыщали $^{237}\text{Np(V)}$ при различных значениях рН, в диапазоне 2-5. Нептуний с поверхности препаратов десорбировали деионизованной водой и растворами соляной кислоты различных концентраций. Отсутствие десорбции деионизованной водой и характер кривой десорбции кислотой свидетельствует об образовании комплексов актинида на поверхности препарата. Валентность нептуния в десорбате определяли методом жидкостной экстракции с 1-(теонил)-3,3,3-трифторацетоном (ТТА) с последующей жидкостно-сцинтилляционной спектрометрией. Результаты исследования десорбции свидетельствуют, что на поверхности образуются комплексы как Np(V) , так и Np(IV) , в процессе сорбции происходит частичное восстановление нептуния. Одинаковое соотношение: 30% Np(V) и 70% Np(IV) наблюдали для всех исследуемых препаратов диоксида урана.

Работа поддержана грантом МНТЦ 2694.

1. Михайлов В.А., Аналитическая химия элементов: Нептуний, “Наука”, М., 1971.

ОСЛАБЛЕНИЕ ПОТОКА АТОМОВ ТРИТИЯ АДСОРБЦИОННЫМИ СЛОЯМИ АЛКИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИДОВ

Михалина Е.В.¹, Чернышева М.Г.², Тясто З.А.²

¹*МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах,*

²*МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет*

Одним из важнейших параметров, определяющих возможности метода термической активации трития в исследовании структуры биологических макромолекул, является глубина проникновения реакционных атомов трития вглубь мишени. Экспериментально найдено, что аминокислоты в составе белков метятся атомарным тритием только в тонком поверхностном слое, не превышающем размера боковой цепи аминокислотного остатка [1]. Вместе с тем атомарный тритий способен проникать сквозь бислойные липидные мембраны, и ослабление потока атомов при прохождении такой мембраны происходит только в 15 раз [2].

В данной работе исследовали, как изменяется поток атомов трития при его прохождении через адсорбционные слои алкилтриметиламмоний бромидов (от додецильного до цетильного радикала). В качестве индикатора потока атомов использовали аланин, который не обладает поверхностно-активными свойствами. Эксперимент проводили с замороженными растворами аланина при концентрации 0,1 М и смеси аланина той же концентрации и ПАВ при концентрации 0,67 от его ККМ. Известно, что при такой концентрации ПАВ образуется адсорбционный слой с вертикальной ориентацией молекул относительно границы раздела.

После введения трития и удаления лабильной метки лиофилизацией раствора проводили отделение ПАВ от аланина с помощью ТСХ, а затем выделяли аланин с помощью ионообменной колоночной хроматографии. Изменение потока атомов трития оценивали по изменению удельной радиоактивности аланина, нормированной на начальную радиоактивность мишени. Найдена зависимость ослабления потока реакционных атомов трития адсорбционными слоями ПАВ от длины их углеводородного хвоста и от условий проведения эксперимента.

Работа поддержана грантом РФФИ № 03-03-32410.

1. Баратова Л. А., Богачева Е. Н., Гольданский В. И. и др. Тритиевая планиграфия биологических макромолекул. М.: Наука, 1999. 175 с.
2. Kordyukova L. V., Ksenofontov A. L., Badun G. A., Baratova L. A., Shishkov A. V. // Bioscience Reports. 2001. V. 21. P. 711-718.

ИССЛЕДОВАНИЯ ОЧИСТКИ БЕТОНОВ ОТ ИЗОТОПОВ ^{137}Cs И ^{60}Co ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Николаев А.Н., Карлин Ю.В., Юрченко А.Ю.

ГУП МосНПО «Радон»

Целью работы являлось исследование возможности очистки бетонов от радионуклидов электрохимическим методом и создание лабораторного комплекса для исследования этого метода.

В исследованиях использовали модельно и реально загрязненный бетон в виде крошки и цельного блока [1].

Подбор оптимальных агентов для дезактивации бетона от ^{137}Cs и ^{60}Co проводили методом выщелачивания в статических условиях (без наложения электрического поля) [2].

Для дезактивации дробленых и монолитных бетонов собраны две лабораторные установки: для дезактивации крошки и цельного блока в электрокинетическом режиме [3].

1. Показано, что в условиях статических экспериментов изотопы ^{137}Cs значительно легче выщелачиваются из бетона различными реагентами, чем изотопы ^{60}Co .
2. Экспериментально показано, что использование электрокинетического способа позволяет значительно ускорить процесс выщелачивания из бетонов изотопов ^{137}Cs и ^{60}Co .
3. Экспериментально показано, что электрокинетический способ позволяет выщелачивать изотопы ^{137}Cs из реально-загрязненного дробленого бетона со скоростью, сравнимой с образцами модельно-загрязненного дробленого бетона. Это создает предпосылку для разработки соответствующей технологии.

1. Зимон А.Д. Дезактивация. - М.: Атомиздат, 1975.

2. Ворбьев В.А., Комар А.Г. Строительные материалы. М.: Стройиздат, 1976.

3. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона. - М.: Стройиздат, 1981.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ФОСФАТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ЦЕЗИЙ И ДРУГИЕ ЩЕЛОЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ: ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ РАДИОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

Орлова В.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Сложность задачи при выборе химической формы для отверждения радиоактивных отходов с высоким содержанием щелочных элементов заключается в том, что их соединения как правило хорошо растворимы в воде и водных растворах. В настоящей работе в качестве возможных форм детоксикации таких отходов рассматриваются минералоподобные фосфаты лангбейнитовой модификации.

На основании проведенного системного кристаллохимического анализа известных соединений с каркасными структурами нами сделан выбор для исследования составов с ожидаемой структурой лангбейнита. Фосфаты общих формульных составов: $A_2RZr(PO_4)_3$, $A_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ и $ABR_2(PO_4)_3$, где $A = K, Rb, Cs$; $B = Sr, Ba$; $R = Fe, Ga$, РЗЭ были синтезированы, и исследованы методами РФА, нейтронографии (в т.ч. высокотемпературные варианты), ИК спектроскопии.

В настоящей работе показана возможность переработки реальных составов солевых щелочно-хлоридных систем пироэлектрохимической технологии регенерации ядерного топлива в кристаллические материалы, в т. ч. керамику, с ожидаемой структурой лангбейнита. Используемые в качестве растворителей галогенидные расплавы имеют как правило смешанный катионный состав: $NaCl - KCl$, $NaCl - 2CsCl$, а также более сложные композиции. Фосфаты смешанных составов лангбейнитовой модификации были получены, в том числе в лабораториях Физико-технологического отделения ФГУП ГНЦ РФ "Научно-исследовательский институт атомных реакторов" (г. Димитровград) и исследованы методом РФА.

Цезийсодержащие фосфаты являются также перспективными материалами для изготовления источников γ -излучения для медицины. С использованием кристаллохимического принципа и на основе знания об изоморфизме катионов в структуре лангбейнита, предложены составы кристаллического материала с высоким содержанием Cs для изготовления активной части цезиевого изотопного источника. Соединения были синтезированы, в том числе на "ПО"Маяк" в условиях, имитирующих технологический режим получения источников цезия-137. Изучена гидротермальная и термическая устойчивость фосфатов, в том числе определены продукты термической деструкции в процессе синтеза соединений на всех стадиях технологического процесса.

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ ПРИНЦИП ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ
МИНЕРАЛОПОДОБНЫХ ФОСФАТНЫХ КЕРАМИК ДЛЯ
ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ**

Орлова М.П.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Знания в области кристаллохимии фосфатов использованы нами при проектировании минералоподобных керамик для иммобилизации радиоактивных отходов. При наличии кристаллохимической базы появляется возможность подбирать наиболее подходящую структурную форму отверждения отходов любых составов и сложности.

Результаты собственных исследований и исследований других авторов использованы в настоящей работе для прогноза и формирования кристаллических фосфатов сложного состава (приближенного к реальным отходам) с ожидаемой структурой монацита. В основу кристаллического моделирования положены данные по изоморфизму и изоструктурности фосфатов.

Сложные фосфаты, содержащие лантаноиды (III) и (IV), некоторые 2- и 3-валентные p- и d-элементы, синтезировали методами соосаждения и золь-гель технологии.

За образованием промежуточных и конечных продуктов наблюдали при помощи методов РФА и СЭМ. В результате синтеза была получена керамика, в которой доминирующей (при оптимальных условиях) была целевая фаза, но присутствовали и примесные фазы (ортофосфаты алюминия и железа, металлический палладий).

Был проведен сравнительный анализ результатов кристаллохимического моделирования фосфатов со структурой монацита и аналогичного катионного состава фосфатов с другими структурами – минералов коснарита и лангбейнита, полученных нашей научной группой. Параметры для сравнения были следующие: вид и количество добавленных катионов, температура кристаллизации, термическая устойчивость, количество примесных фаз.

ТЕХНОЛОГИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОНЕЧНОГО ПРОДУКТА

Осташкина Е.Е., Карлина О.К., Варлакова Г.А., Дмитриев С.А.

ГУП МосНПО «Радон»

Разработана технология кондиционирования радиоактивных отходов (зольного остатка, клиноптилолита, грунта) с использованием тепла химических реакций [1]. При подготовке реакционной смеси для кондиционирования радиоактивные отходы соединяются с тепловой основой, между компонентами которой после инициации возникают высокотемпературные химические реакции экзотермического характера, протекающие в виде послойного конденсированного горения.

В результате прохождения реакций и плавления радиоактивных отходов формируется конечный продукт, который представляет собой стеклоподобный материал с плотностью от 1,7 г/см³ до 2,9 г/см³ и механической прочностью на сжатие 9-20 МПа. Скорости выщелачивания ¹³⁷Cs из конечных продуктов, находятся в интервале 6,3·10⁻⁷-2,5·10⁻⁵ г/см²·сутки. Следовательно, конечный продукт обеспечивает надежную локализацию радионуклидов [2].

Сравнение термохимического способа переработки радиоактивных отходов с широко распространенными цементированием и остекловыванием показывает, что вышеуказанный способ обладает рядом преимуществ: независимость от источников подачи тепла, минимизация уноса радионуклидов и компонентов, надежная фиксация радионуклидов, возможность реализации процесса непосредственно в контейнере для последующего хранения или захоронения, сокращение объема отходов.

1. Осташкина Е.Е., Варлакова Г.А., Карлина О.К. Термохимическая переработка загрязненных радионуклидами грунтов. 3-я Всероссийская Молодежная научная конференция по фундаментальным проблемам радиохимии и ядерной энергетики, г. Нижний Новгород, 2004, Тезисы докладов, с. 30.
2. Карлина О.К., Варлакова Г.А., Петров А.Г., Тиванский В.М., Ожован М.И., Дмитриев С.А. Об использовании экзотермических металлизированных смесей при переработке радиоактивных отходов. VIII Межд. экологический симпозиум "Урал атомный - Урал промышленный", г. Екатеринбург, 2000, Тезисы докладов, с. 116.

СПЕЦИФИКА ПОВЕДЕНИЯ МЕЧЕННЫХ ТРИТИЕМ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ ВОДА-ТОЛУОЛ И ВОДА-ОКТАНОЛ

Позднякова.В.Ю., Чернышёва М.Г

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Гидрофобность органических веществ можно изучать, измеряя их коэффициент распределения между органической и водной фазой. В качестве принятого стандарта используется коэффициент распределения между октанолом и водой. Вместе с тем развивается метод сцинтиллирующей фазы, который позволяет определить с помощью меченных тритием соединений не только коэффициент распределения вещества между водной и толуольной фазами, но и измерить сгущение вещества на границе раздела фаз, то есть получить характеристику его поверхностной активности.

В данной работе с помощью меченных тритием соединений исследовали кинетику перераспределения гуминовых веществ почв, торфа и угля между водой и толуолом (метод сцинтиллирующей фазы), а также между водой и октанолом. После достижения равновесия определяли коэффициенты распределения веществ между водной и органической фазами. Изучали влияние рН водной фазы на коэффициент распределения и адсорбционную способность гуминовых веществ. Проведено сопоставление результатов с данными, полученными для индивидуальных аминокислот и цетилтриметиламмоний бромида. Найдена корреляция между коэффициентами распределения исследованных веществ в системе вода-толуол и вода-октанол.

Меченые препараты гуминовых кислот и фульвокислот почв, торфа и угля, а также аминокислоты и цетилтриметиламмоний бромид получали с помощью метода термической активации трития.

Работа поддержана грантом РФФИ № 03-03-32410.

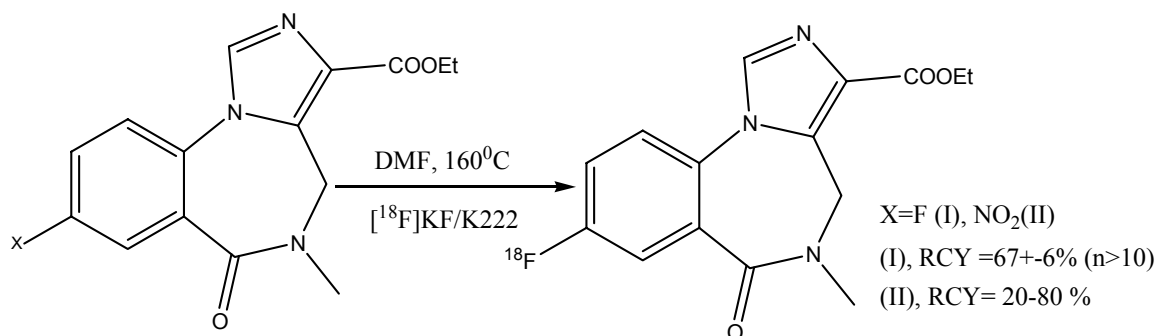
СИНТЕЗ [¹⁸F]ФЛЮМАЗЕНИЛА: КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ АРОМАТИЧЕСКОГО НУКЛЕОФИЛЬНОГО РАДИОФТОРИРОВАНИЯ

Рыжиков Н.Н.^{1,2}, Красикова Р.Н.¹

¹Институт мозга человека РАН,

²Санкт-Петербургский государственный университет

[¹⁸F]Флюмазенил (¹⁸F, T_{1/2} 110 мин) ([¹⁸F]ФМЗ) - новый перспективный радиолиганд для исследования центральных бензодиазепиновых рецепторов методом позитронной эмиссионной томографии (ПЭТ). [¹⁸F]ФМЗ является аналогом широко применяемого в ПЭТ диагностике эпилепсии [¹¹C]ФМЗ (¹¹C, T_{1/2} 20 мин). В сравнительных исследованиях на обезьянах нами была показана идентичность [¹⁸F]ФМЗ и [¹¹C]ФМЗ как ПЭТ радиолигандов [Ryzhikov et al, 2005]. [¹⁸F]ФМЗ был синтезирован методом нуклеофильного радиофторирования ФМЗ (I) и Ro 15-2344 (II):



Для выявления причин различия в эффективности радиофторирования этих субстратов и низкой воспроизводимости радиохимического выхода реакции (RCY) в случае Ro 15-2344 нами проведено детальное изучение этих реакций.

Реакция радиофторирования (I) представляет собой частный случай изотопного обмена ¹⁹F/¹⁸F в молекуле ФМЗ. При изучении кинетики этой реакции было показано, что ее скорость описывается уравнением $d[^{18}\text{F}\text{-ФМЗ}]/dt = k[\text{ФМЗ}][^{18}\text{F}^-]$. В конкурентных экспериментах была исследована реакционная способность (I) и (II) относительно 2-фтор-5-нитротолуола (а) и 1,4-динитробензола (b): $k_a/k_{(I)} - 123 \pm 15$; $k_b/k_{(I)} - 102 \pm 19$; $k_a/k_{(II)}$ и $k_b/k_{(II)} > 500$. Анализ зависимости радиохимического выхода [¹⁸F]ФМЗ от времени реакции указывает на возможное протекание побочного процесса пассивации [¹⁸F]фторида по отношению к нуклеофильному замещению. Как видно из сравнения констант скоростей реакций, вклад этого процесса может быть существенно выше в случае Ro 15-2344. Для подтверждения этой гипотезы планируются дальнейшие эксперименты. Затронутая проблема может иметь общее значение для нуклеофильного радиофторирования слабо активированных субстратов.

МЕХАНИЗМЫ СОРБЦИИ Np (V) И U (VI) ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Сабодина М.Н.¹, Власова И.Э.²

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, РАН,

²МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Миграционное поведение радионуклидов в окружающей среде в значительной степени определяется сорбцией на вмещающих горных породах. Целью данной работы явилось установление закономерностей сорбции ^{237}Np и ^{238}U различными горными породами - гнейсом, метадиабазом и амфиболитом. Сорбционные исследования проводили с радионуклидами, находящимися как в истинно растворенной форме, так и в составе бентонитовых коллоидов.

Сорбционный эксперимент проводили с измельченными и с шлифованными образцами горных пород, при различных значениях pH и ионной силы. Сорбционные свойства измельченных различных горных пород различаются, что связано, вероятно, с их различным минеральным составом. Сорбция нептуния увеличивается с ростом pH; при увеличении ионной силы (0,5 М NaClO_4) доля сорбированного Np(V) не превышает 10% для всех изучаемых препаратов.

Для определения предпочтительной сорбции радионуклидов различными минералами горных пород использовали методы альфа-трековой радиографии, совмещенной со сканирующей электронной микроскопией и энерго-дисперсионной спектрометрией. Сорбционный эксперимент с аншлифами проводили при значении pH от 6,0 до 8,9; при нулевой ионной силе и в 0,5 М растворе NaClO_4 .

Было установлено, что распределение Np(V) и U(VI), находящихся в растворенном состоянии, отличается от распределения Np(V) и U(VI), входящих в состав бентонитовых коллоидов. Так, в первом случае сорбция ^{237}Np и ^{238}U проходит неравномерно и зависит от минерального состава аншлифа (наблюдается преимущественная сорбция Np(V) на оксидах Fe, Mn, Ti, Sn). Сорбция радионуклидов, входящих в состав бентонитовых коллоидов не зависит от минеральных фаз, образующих породу, и происходит равномерно, только в растворе сильного электролита (0,5 М NaClO_4) наблюдается агрегация бентонитовых коллоидов и образец характеризуется неравномерным распределением альфа-треков.

По-видимому, механизм взаимодействия бентонитовых коллоидов, содержащих Np(V) и U(VI), с горными породами определяется не хемосорбцией, а электростатическими эффектами взаимодействия коллоидов с поверхностью. Работа выполнена при поддержке гранта МНТЦ (2377).

РАСТВОРИМОСТЬ ДИОКСИДА УРАНА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ

Li_2WO_4 - $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ ПОД ИНЕРТНОЙ АТМОСФЕРОЙ

Семеновых В.В., Афоничкин В.К., Хрустова Л.Г., Москаленко Н.И., Молчанова Н.Г.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Методом изотермического насыщения с использованием химического и вольтамперометрического контроля за концентрацией растворенного урана исследовано влияние температуры и состава солевой среды на растворимость UO_2 в расплавленных смесях $(1-x)\text{Li}_2\text{WO}_4 - x\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ ($x = 0 \dots 0,5$ м.д., шаг 0,05 м.д.) под атмосферой очищенного гелия при температурах от линии ликвидуса до 940°C в стандартной 3х-электродной ячейке. Контейнером для расплава служил платиновый тигель, который выполнял также функции вспомогательного электрода. Рабочий электрод представлял собой золотую пластину с площадью поверхности $0,64 \text{ см}^2$. В качестве электрода сравнения использовали полупогруженную в расплав вольфрамную проволоку $\varnothing 2$ мм. Пробы расплава отбирали втягиванием его в кварцевую трубку $\varnothing 5$ мм с использованием вакуумируемого шлюзового устройства, которое препятствовало попаданию воздуха в ячейку. Окислительно-восстановительный потенциал исследуемой системы поддерживали постоянным с помощью вольфрамной проволоки, помещенной на дно платинового тигля. Исследуемый электролит готовили непосредственно перед опытом сплавлением тщательно перемешанных навесок триоксида вольфрама и вольфрамата лития в платиновом тигле. Уран в расплав вводили в виде навески крупнокристаллического UO_2 , специально приготовленного электролизом вольфраматного расплава, или в виде спеченных таблеток UO_2 .

Установлено, что с повышением температуры, концентрации $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ в расплаве растворимость урана увеличивается. При максимальной температуре 940°C растворимость увеличивается от 0,55 до 7,98 масс.% при увеличении концентрации $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ от 11,11 до 100 мол.%. При увеличении температуры от 770 до 940°C растворимость урана увеличивается от 0,47 до 0,55 масс.% при концентрации $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ равной 11,11 мол.%. В чистом дивольфрамате лития растворимость урана увеличивается от 5,60 до 7,98 масс.% при увеличении температуры от 835 до 940°C . Сделан вывод о химическом механизме растворения UO_2 в вольфраматных расплавах. Результаты проведенных экспериментов положены в основу термодинамической модели исследованной системы.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТЕХНЕЦИЯ (VII) ГИДРАЗИНОМ И ГИДРОКСИЛАМИНОМ В СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Семина В.А., Абрамов А.А., Ермаков А.И., Каширин И.А.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Контроль содержания ^{99}Tc в объектах окружающей среды вокруг источников его выбросов весьма важен из-за его повышенной миграционной способности и аккумуляции водными растениями и органической частью почв и донных отложений. Разработка методов выделения технеция из проб окружающей среды позволит проводить исследования по изучению закономерностей поведения технеция в окружающей среде и использовать полученные результаты для решения радиэкологических задач. В качестве основных операций, используемых для концентрирования технеция из водных проб большого объема, рассматриваются восстановление технеция(VII) до технеция(IV), соосаждение последнего с гидроокисью железа и экстракционная хроматография с использованием материала TEVA resin.

В настоящей работе методом ЖС-спектрометрии было проведено изучение кинетики реакции восстановления технеция(VII) до технеция(IV) в водном растворе с использованием в качестве восстановителей гидразина и гидроксиламина. Реакции проводились в солянокислой среде с использованием следовых количеств Tc в исходной степени окисления +7. Для определения изменения соотношения валентных форм в течение реакции использовался метод жидкостной экстракции (раствор ТТС в хлороформе 5 ммоль/л) с предварительной стабилизацией форм технеция в растворе 2 М NaOH и метод ЖС-спектрометрии.

На основании экспериментальных данных получены кинетические уравнения для реакций в растворе соляной кислоты.

Данные кинетических кривых показывают, что реакция восстановления технеция(VII) гидроксиламиноом характеризуется уравнением второго порядка по окислителю и ингибируется продуктом реакции. Рассмотрены возможные причины ингибирования. Установлено, что механизм восстановления технеция гидроксиламиноом включает в себя две стадии с образованием в качестве промежуточного продукта радикала оксигидразина.

МИГРАЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ В ГРУНТАХ БЛИЖНЕЙ ЗОНЫ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО ХРАНИЛИЩА ОСТЕКЛОВАННЫХ РАО

Сухова Ю.В., Титаева Н.А.¹

ГУП МосНПО «Радон»,

¹*МГУ им. М.В. Ломоносова*

В работе приведены результаты исследования распределения радионуклидов и их миграции в ближней зоне приповерхностного хранилища остеклованных РАО низкого и среднего уровня активности в ГУП МосНПО «Радон».

При вскрытии хранилища отобрано около 60 проб грунта из различных точек ближней зоны хранилища. Проведен радиометрический и радиохимический анализ проб грунта, определены физико-химические и механические характеристики грунта.

Матрицей для РАО НСУА послужило боросиликатное стекло с высоким содержанием натрия. На изотопы цезия приходилось 97 – 98% общей радиоактивности отходов.

Исследование распространения искусственных радионуклидов в грунте вокруг хранилища радиоактивных отходов показало наличие радиоактивного загрязнения только в верхней части разреза (до глубины 50 см).

Анализ вод, находившихся в контакте со стеклблоками, в течение всего срока эксплуатации хранилища (12 лет) показал, что рН воды увеличилась до слабощелочного (от 7,5 до 8,2), повысились концентрации ионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- .

Было выявлено, что концентрация ионов Fe в контактных водах со временем постепенно снижалась (за 12 лет - в 5 раз). Как показали результаты исследований, железо в виде гидроксида задерживается буферной засыпкой на дне хранилища. При этом, стабилизация радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в пределах хранилища связана с их совместным соосаждением с гидроксидами Fe.

В целом, результаты исследований говорят о надежности хранения остеклованных отходов НСУА в хранилищах приповерхностного типа, которые сложены суглинками.

**ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ АЦК И МАЦК
ПРИ БИОСИНТЕЗЕ ЭТИЛЕНА В ПЛОДАХ ЯБЛОНИ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕЧЕННЫХ ТРИТИЕМ СОЕДИНЕНИЙ**

Торопкина А.С.

Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН

В данной работе проводили изучение роли АЦК (1-аминоциклопропан-1-карбоновой кислоты) и ее конъюгата МАЦК (1-малонил-аминоциклопропан-1-карбоновой кислоты) в биосинтезе этилена в плодах яблоны (*Malus domestica*) в зависимости от способа их обработки при хранении. Биосинтез этилена в высших растениях происходит по следующему пути: метионин → S-аденозил-метионин → АЦК → этилен. Одним из путей регуляции биосинтеза этилена является образование конъюгата АЦК – МАЦК. В настоящее время остается открытым вопрос обратного превращения МАЦК в АЦК.

Для определения соотношения АЦК – МАЦК в плодах яблоны использовали меченные тритием соединения. Получение ^3H -АЦК проводили методом термической активации трития. Препарат очищали с помощью тонкослойной хроматографии. Найдены условия получения ^3H -АЦК с удельной радиоактивностью 0,15 ТБк/г, и радиохимической чистотой 98 %. ^3H -МАЦК синтезировали из ^3H -АЦК и этилмалонилхлорида в присутствии NaOH согласно схеме, предложенной в работе [1]. Методика была адаптирована к микроколичествам ^3H -АЦК с контролем выхода ^3H -МАЦК с помощью радиохроматографии. Затем провели микросинтез ^3H -МАЦК, для чего использовали 40 МБк ^3H -АЦК.

С помощью полученных меченых препаратов исследовали взаимопревращения АЦК и МАЦК в яблоках двух сортов, различающихся сроками созревания: Антоновка обыкновенная и Мантуанское (Молдова). Получены результаты по влиянию обработок растворами антиоксиданта бутилоксианизола и комплексным препаратом 2-хлорэтилфосфоновой кислоты и метацида на соотношение предшественников биосинтеза этилена АЦК и МАЦК в плодах яблоны.

Работа поддержана грантом РФФИ № 03-03-32410.

1. К. М. Kalantari, А. R. Smith, М. А. Hall // Plant Growth Regulation. 2000. V. 31. P. 183-193.

СОРБЦИЯ Np(V) НА ГЕТИТЕ И ГЕМАТИТЕ В ПРИСУТСТВИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Хасанова А.Б.

МГУ им. М.В. Ломоносова

Присутствие органического вещества, в частности гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК), в значительной степени влияет на взаимодействие актинидов с поверхностью минералов. Изучение этого фактора является важным параметром при моделировании миграционного поведения актинидов в объектах окружающей среды и для оценки безопасности захоронения радиоактивных отходов.

Сорбция $^{237}\text{Np(V)}$ на синтезированных образцах гетита ($\alpha\text{-FeOOH}$) и гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) исследовалась в зависимости от ионной силы и pH раствора в присутствии различных препаратов ГК (45 мг/л). Были использованы коммерческий препарат ГК (Humintech Ltd, Düsseldorf) и образец, модифицированный методом формальдегидной сополимеризации исходного препарата и гидрохинона (HQ). Синтетические минеральные коллоиды гетита и гематита были охарактеризованы методами РФА, СЭМ, потенциометрического титрования, была определена свободная удельная поверхность и пористость.

В ходе экспериментов установлено увеличение сорбции Np на гетите $\alpha\text{-FeOOH}$ в присутствии препаратов ГК в области низких значений pH, причем в случае использования модифицированного препарата HQ сорбция нептуния существенно выше, в отличие от коммерческого образца ГК. Было определено, что равновесие в системе гетит-Np-ГК устанавливается менее чем за 3 дня.

В эксперименте по сорбции Np на гематите $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в присутствии модифицированного препарата HQ, также как и в эксперименте с гетитом $\alpha\text{-FeOOH}$ установлено увеличение сорбции нептуния в области низких значений pH, однако при использовании не модифицированного препарата значительного эффекта не наблюдалось.

Как в случае эксперимента с $\alpha\text{-FeOOH}$, так и с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ определено уменьшение концентрации модифицированного и не модифицированного препаратов ГК в растворе с уменьшением pH, что указывает на образование тройного комплекса на поверхности.

Работа поддержана грантом US DOE - CRDF (RUC2-20008 MO-04).

СПЛАВЫ КЮРИЯ С ЖЕЛЕЗОМ

Чернакова Т.А.

*ФГУП ГНЦ РФ «Научно-исследовательский институт атомных реакторов»,
г. Димитровград*

Исследован образец системы $^{244}\text{Cm-Fe}$, полученный способом высокотемпературной вакуумной конденсации паров металлического кюрия на подложку из железа. Обнаружены интерметаллические соединения: $\text{Cm}_2\text{Fe}_{17}$ с гексагональной кристаллической решеткой и CmFe_2 с кубической решеткой. Установлено отсутствие взаимной растворимости компонентов системы при комнатной температуре. Показано влияние высокой альфа-радиоактивности нуклида ^{244}Cm на кристаллическую структуру обнаруженных фаз.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ «ГОРЯЧИХ» (1600-2000 К) АТОМОВ ТРИТИЯ
С ХОЛОДНЫМИ (77 К) МИШЕНИЯМИ АМИНОКИСЛОТ
И АЛКИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИДОВ**

Чернышёва М.Г., Тясто З.А., Позднякова В.Ю.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

В результате реакций, происходящих при попадании «горячих» (1600-2000 К) атомов трития в холодные (77 К) мишени, образуются меченые соединения. Замещение протия на тритий по связи С-Н приводит к получению меченого материнского соединения, тогда как взаимодействие атомов трития с функциональными группами молекул может приводить к модификации исходных молекул мишени. Соотношение скоростей основной (образование меченого материнского соединения) и побочных реакций зависит от энергии атомов, которая может меняться за счет нерелевантных столкновений с молекулами мишени. Для прогнозирования результатов взаимодействия атомарного трития с мишенями сложного химического состава необходимо изучить основные закономерности исследуемой системы на простых модельных веществах.

В данной работе проведено исследование взаимодействия атомов трития, полученных при диссоциации молекул трития на вольфрамовой проволоке в интервале температур 1600-2000 К, с холодными мишенями аминокислот (гомологический ряд альфа-аминокислот от глицина до норлейцина, аспарагиновая кислота и лизин) и алкилтриметиламмоний бромидами (от додецильного до цетильного радикала). Эксперимент проводили в условиях прямого пролета атомов трития от атомизатора до мишени, охлаждаемой жидким азотом. После удаления лабильной метки меченые аминокислоты выделяли с помощью ионообменной колоночной хроматографии, а алкилтриметиламмоний бромиды – с помощью тонкослойной хроматографии. Найдена зависимость отношения скоростей основной и побочных реакций от энергии падающих на мишень атомов трития и длины углеводородного радикала исследованных веществ. Для интерпретации полученных результатов использовали данные по изотопным эффектам реакции атомарного трития с обычным и дейтерированным глицином.

Работа поддержана грантом РФФИ № 03-03-32410.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГК ПО ОТНОШЕНИЮ К Np(V) И Pu(V)

Щербина Н.С.

МГУ им. М.В. Ломоносова

Гуминовые кислоты (ГК) – природные полиэлектролиты, широко распространенные в природе и способные в значительной степени влиять на миграцию радионуклидов. Благодаря особенностям строения, молекулы ГК могут участвовать как в реакциях комплексообразования, так и в окислительно-восстановительных реакциях с ионами металлов. Целью работы являлся поиск препаратов ГК, способных восстанавливать Np(V) и Pu(V) до низших степеней окисления. Для этого ГК были модифицированы по реакции формальдегидной сополимеризации исходного препарата (Powhumus) и модификатора (гидрохинона, пирокатехина, бензохинона, нафтохинона и антрохинона) в различных массовых соотношениях. Полученные препараты были охарактеризованы методами потенциометрического титрования, ¹³C-ЯМР, элементного анализа и ИК-спектроскопии, было установлено содержание карбоксильных групп ацетатным методом, а также окислительно-восстановительная емкость.

Для выяснения способности этих препаратов восстанавливать Np(V) и Pu(V) были проведены кинетические эксперименты, по результатам которых было установлено, что Pu(V) восстанавливается всеми препаратами ГК, в том числе и немодифицированным. Восстановление же Np(V) происходит достаточно медленно и наблюдается только для препаратов, модифицированных гидрохиноном и пирокатехином. Причем, скорость восстановления увеличивается с увеличением доли модификатора в препарате.

Для выяснения роли модификатора был проведен эксперимент по восстановлению Np(V) и Pu(V) пирокатехином и гидрохиноном при их различных концентрациях. Было выяснено, что восстановление плутония немодифицированным препаратом ГК полностью протекает меньше чем за 10 минут. Восстановление же Pu(V) чистым пирокатехином показало, что до 50 % плутония восстанавливается меньше, чем за 50 минут. Восстановление нептуния пирокатехином при тех же условиях за 350 часов не превышает 10 %. При увеличении концентрации пирокатехина, скорость восстановления значительно возрастает.

Работа выполнена в рамках проекта US DOE - CRDF (RUC2-20006 MO-04).

Отделение «Физическая химия»

Состав жюри:

Матвеев В.Н.	профессор, д.х.н. – председатель
Дуров В.А.	профессор, д.х.н. – зам председателя
Харлов А.Е.	н. сотр., к.х.н. – секретарь
Воробьев А.Х.	профессор, д.х.н.
Касаикина О.Т.	профессор, д.х.н.
Коробов М.В.	профессор, д.х.н.
Кузьменко Н.Е.	профессор, д.ф-м.н.
Пупышев В.И.	вед. н. сотр., к.х.н.
Рощина Т.М.	доцент, д.х.н.
Сафонов В.А.	профессор, д.х.н.

ХИМИЧЕСКАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ПМК AgHal

Абишева А.Б., Просвиркина Е.В.

Кемеровский государственный университет

Разработка методов изготовления фотографических материалов нового поколения с регулируемым уровнем светочувствительности является актуальной задачей. Настоящая работа, посвящена изучению влияния 1,1-диметил-2-селеномочевины на сенситометрические характеристики плоских микрокристаллов (ПМК) AgBr. С целью детального изучения влияния данного сенсibilизатора, проводили химическую сенсibilизацию микрокристаллов AgBr при различных концентрациях селенового сенсibilизатора и последующую стадию фотографической обработки.

Объектом исследования были выбраны ПМК AgBr (средний $d_{\text{экв.}} = 2$ мкм, $C_v = 28\%$, $St = 97\%$). Химическую сенсibilизацию проводили по общепринятой методике. В процессе химического созревания использовали следующие добавки: 1,1 – диметил – 2 селеномочевина ($C_3H_8N_2Se$), золотохлористоводородная кислота ($HAuCl_4$). В ходе эксперимента варьировали концентрацию селенового сенсibilизатора. Для сравнения результатов исследования была проведена сернисто-золотая сенсibilизация ($C[Na_2S_2O_3] = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/моль Ag, $C[HAuCl_4] = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/моль Ag). Результаты проведенных исследований представлены на рис. 1.

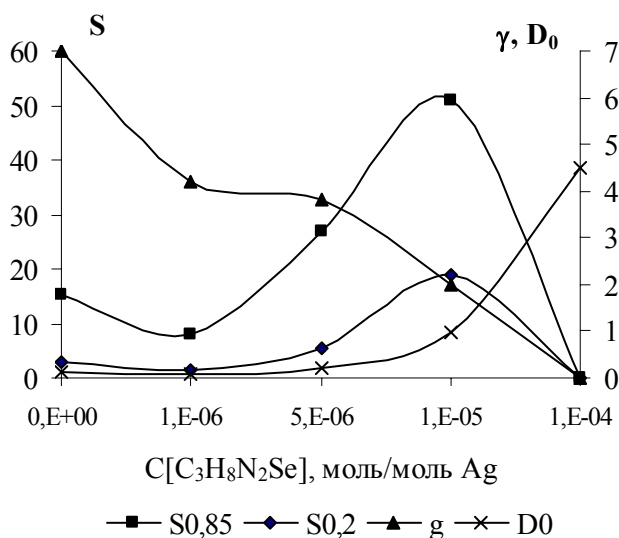


Рис. 1. Зависимость фотографических характеристик ПМК AgBr в зависимости от концентрации селенового сенсibilизатора

Проведенный эксперимент показал, что химическая сенсibilизация с использованием 1,1 – диметил – 2 селеномочевины оказалась более эффективной; лучшие результаты для исследуемых ПМК получены при концентрации данного сенсibilизатора $1 \cdot 10^{-5}$ моль/моль Ag.

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Агеева А.Ф., Зимин Ю.С., Борисов И.М., Монаков Ю.Б.

Башкирский государственный университет

В настоящей работе обнаружена хемилюминесценция (ХЛ) в видимой области спектра при окислении поливинилового спирта (ПВС) под действием пероксида водорода в присутствии сульфата железа (II) в водных растворах (90°C , $[\text{ПВС}]_0 = 0.2\div 7.0$ % масс., $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.02\div 1.50$ моль/л, $[\text{FeSO}_4]_0 = (0.5\div 7.0)\cdot 10^{-4}$ моль/л). В модельных системах «ПВС + H_2O_2 + O_2 + H_2O », «ПВС + O_2 + FeSO_4 + H_2O » и « H_2O_2 + O_2 + FeSO_4 + H_2O » хемилюминесценция не наблюдается.

Кинетическая кривая изменения интенсивности ХЛ в реакционной системе «ПВС + H_2O_2 + O_2 + FeSO_4 + H_2O » проходит через максимум, что характеризует эмиттер свечения как промежуточный продукт жидкофазного окисления поливинилового спирта.

Изучены зависимости максимальной интенсивности сигнала ХЛ (I_{max}) и времени ее достижения (t_{max}) от начальных концентраций поливинилового спирта, пероксида водорода и сульфата железа (II). При этом установлено:

1. Максимальная интенсивность сигнала ХЛ возрастает с увеличением начальной концентрации поливинилового спирта. При $[\text{ПВС}]_0 > 2$ % масс. наблюдается замедление роста интенсивности свечения. Время достижения максимальной интенсивности сигнала ХЛ практически не зависит от концентрации ПВС.

2. Зависимости I_{max} и t_{max} от начальной концентрации пероксида водорода имеют экстремальный характер. При увеличении $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ до 0.2 моль/л максимальная интенсивность свечения возрастает, а при дальнейшем увеличении концентрации H_2O_2 – падает. Время достижения I_{max} также увеличивается до значения $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.8$ моль/л, а затем несколько понижается.

3. С увеличением начальной концентрации сульфата железа (II) максимальная интенсивность сигнала ХЛ линейно возрастает, а время достижения I_{max} – линейно падает.

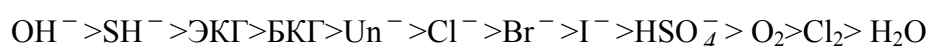
Полученные экспериментальные результаты объяснены в рамках радикальной схемы жидкофазного окисления ПВС. Вероятными эмиттерами хемилюминесценции являются карбонилсодержащие соединения, образующиеся в элементарном акте диспропорционирования пероксильных радикалов.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНЕРГИИ АДсорбЦИИ НЕКОТОРЫХ АНИОНОВ И МОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ ГАЛЕНИТА

Ажигулова Р.Н., Оспанов Х.К.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби

В данной работе представлены результаты моделирования процессов адсорбции некоторых ионов и молекул на поверхности кластера галенита Pb_9S_9 , проведенного при помощи квантово-химических расчетов по методу РМЗ, входящему в программный комплекс МОРАС 7.0. Рассчитанные энергии адсорбции, определенные как разность полной энергии системы минерал – адсорбат и полных энергий минерала и адсорбата в изолированном состоянии. Составлен следующий ряд по изменению энергии адсорбции анионов и молекул на поверхности кластера галенита Pb_9S_9 :



Результаты проведенных нами расчетов свидетельствуют о том, что для OH^- характерны большая энергия адсорбции, чем для других однозарядных анионов. Известно, что OH^- -ион образуется на поверхности сульфидных минералов в результате их окисления и гидролиза в процессах подготовки (измельчения).

Для галогенид-ионов наблюдается закономерное уменьшение $E_{адс}$ и ΔQ в ряду $Cl^- > Br^- > I^-$, соответствующее образованию менее прочной ковалентной связи при переходе от хлорид- к иодид-иону. Отдельного рассмотрения требует вопрос адсорбции серосодержащих соединений, наиболее часто используемых в процессах флотации. Нами проведен расчет адсорбционных характеристик таких соединений, как SH^- , этилксантогенат $C_2H_5OCSS^-$ (ЭКГ), бутилксантогенат $C_4H_9OCSS^-$ (БКГ), унитиол $CH_2(SH)CH(SH)CH_2SO_3^-$ (Un^-). Результаты расчета показывают, что максимальная $E_{адс}$ в этой группе соединений наблюдается для сульфгидрильного иона.

Энергия адсорбции унитиола оказывается несколько ниже, чем у ксантогенатов, несмотря на то, что он содержит в своем составе две сульфгидрильные группы. Известно, что в водных растворах унитиол образует с ионами свинца устойчивые комплексные соединения состава $PbUn$ ($pK = 17,42$) и $PbUn_2$ ($pK=25,05$). Следует ожидать, что при создании определенных условий унитиол может быть успешно использован в процессах переработки свинцовых руд.

ВОЗМУЩЕНИЕ СОСТОЯНИЙ РИДБЕРГОВСКОГО АТОМА A^{**} НЕЙТРАЛЬНЫМ АТОМОМ В

Алябышев С.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова

Исследование спектроскопии ридберговских состояний нанокластеров и частиц, адсорбированных на поверхности твёрдого тела, удобно проводить с использованием теории многократного рассеяния, которая описывает движение слабосвязанного электрона в эффективном силовом поле, создаваемом положительно заряженным ионом и остальными фрагментами системы, и оперирует одноцентровыми операторами рассеяния [1].

В рамках обобщённого метода *потенциала конечного радиуса* (ПКР) предложена процедура расчёта одноцентрового оператора рассеяния на изолированных центрах, позволяющую в отличие широко используемого метода *потенциала нулевого радиуса* (ПНР) включить в теорию P – рассеяние и более высокие угловые моменты L слабосвязанного электрона ридберговского атома A^{**} на возмущающих частицах.

Также в работе предложена схема учёта влияния дальнедействующего взаимодействия, что позволяет распространить теорию на промежуточные межцентровые расстояния (порядка длины волны электрона), которые представляют наибольший интерес для описания нанокластеров, включая их взаимодействие с поверхностью твёрдого тела.

Конкретные расчёты и обсуждение результатов выполнены для системы $Na^{**} - He$.

1. Г.В. Голубков, Г.К. Иванов. Ридберговские состояния атомов и молекул и элементарные процессы с их участием, УРСС.Москва (2001).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА *o*-СЕМИХИНОНОВОГО КОМПЛЕКСА РОДИЯ

Арапова А.В., Смирнова Н.Н., Абакумов Г.А., Бубнов М.П., Кожанов К.А.

Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород

Большой интерес представляет изучение термодинамических свойств комплекса дикарбонил-родия с 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-семихиноном, нитевидные кристаллы которого обладают уникальным свойством обратимо изгибаться под действием света и тепла [1,2]. В данной работе методом адиабатической вакуумной калориметрии изучена температурная зависимость теплоемкости $C_p^{\circ} = f(T)$ комплекса дикарбонил-родия с *o*-семихиноном в области 6 - 355 К с погрешностью в основном 0.3%. В интервале 6 – 205 К теплоемкость плавно увеличивается с ростом температуры. В области температуры 205 – 355 К наблюдаются три аномалии: первая в интервале 205 – 234 К, напоминающая по форме фазовый переход Н-типа по классификации МакКаллафа [3], и две другие в форме “размытого горба” в интервалах 266 – 315 К и 316 – 345 К соответственно.

По экспериментальным данным о $C_p^{\circ} = f(T)$ определены энтальпии и энтропии физических переходов, рассчитаны термодинамические функции: $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, $S^{\circ}(T)$, $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ в интервале от $T \rightarrow 0$ К до $T = 355$ К.

Оценена фрактальная размерность D - важнейший параметр фрактального варианта теории теплоемкости Дебая. Согласно [4], $D = 1$ соответствует цепочечной структуре, $D = 2$ – слоистой и $D = 3$ – пространственной. Найденное для исследуемого комплекса значение $D = 1.2$ означает, что у него преимущественно цепочечное строение, что соответствует его кристаллической структуре [2].

1. Г.А. Абакумов, В.И. Неводчиков. ДАН СССР. 1982. Т. 266. №6. С. 1407-1410.
2. С.W. Lange, M. Foldeaki, V.I. Nevodchikov, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov, C.G. Pierpont, J. Amer. Chem. Soc., 1992, v. 114, No. 11, p. 4220.
3. Physics and Chemistry of the Organic Solid State, Mir, Moscow, 1967, p. 76-78.
4. Т.С. Якубов. ДАН СССР. 1990. Т. 310. С. 145-149.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ МИКРОБНОГО МЕДИАТОРНОГО БЕЗРЕАГЕНТНОГО БИОСЕНСОРА

Бабкина Е.Е., Понаморева О.Н., Алферов В.А.

Тульский государственный университет

Способность медиаторов к быстрому переносу на электрод электронов, генерируемых целыми клетками в процессе окисления субстратов, используется при создании амперометрических биосенсоров и биотопливных элементов. С практической точки зрения более удобным является использование иммобилизованных на поверхности электрода медиаторов, что позволяет создавать безреагентные системы анализа. В большинстве работ в области медиаторных ферментных биосенсоров исследователи используют ферроцен и его производные, возможности использования медиаторов этого типа в сочетании с целыми клетками только исследуются. В данном сообщении представлены результаты сравнительного изучения реакции электрокаталитического окисления глюкозы бактериями *Gluconobacter oxydans* в присутствии нерастворимых медиаторов ферроценового ряда: ферроцена, 1,1'-диметилферроцена, ферроценкарбоксальдегида и ацетилферроцена.

Изучаемая система представляла собой графитовый электрод с иммобилизованными медиатором и клетками микроорганизмов и хлорсеребряный электрод сравнения. Установлено, что ферроцен и 1,1'-диметилферроцен могут быть использованы в качестве медиаторов электронного транспорта между мембранлокализованными дегидрогеназами бактерий *Gluconobacter oxydans* и электродом. Ацетилферроцен и ферроценкарбоксальдегид в исследуемой системе не проявляли медиаторных свойств. Таким образом, введение акцепторных (карбонильных) заместителей в петаденильное кольцо значительно ухудшает медиаторные свойства производных ферроцена. Интервалы определяемых концентраций глюкозы составили 5-50 и 5-70 мМ для биосенсоров, модифицированных 1,1'-диметилферроценом и ферроценом соответственно. Кинетические зависимости скорости электрокаталитического окисления субстрата бактериями от концентрации глюкозы интерпретированы с использованием уравнения стационарного состояния в рамках модифицированной модели ферментного электрода для определения лимитирующей стадии процессов, протекающих в рецепторном элементе. Установлено, что для изучаемых микробных медиаторных электродов в стационарном состоянии лимитирующей стадией являются ферментативные реакции окисления глюкозы при участии медиатора, но не диффузия субстрата к активным центрам бактериальных ферментов.

ЭНТАЛЬПИЙНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МОЧЕВИНЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 298.15 К

Батов Д.Д., Иванов Е.В., Батов Д.В., Королев В.П.

Ивановский государственный химико-технологический университет,

Институт химии растворов РАН, г. Иваново

Мочевина и ее производные являются перспективными биологически активными соединениями. В медицине получил широкое распространение препарат мебикар (тетраметил-бис-мочевина, 2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетразабицикло[3.3.0]октандион-3,7), обладающий широким спектром лечебных свойств. В то же время до настоящего времени не сформулированы единые общепризнанные выводы о структуре водных растворов мочевины и ее алкилпроизводных, а также об изменении термодинамических свойств таких систем под влиянием их состава и внешних условий. Выше сказанное определило необходимость и содержание данной работы.

С целью определения в рамках формализма МакМиллана – Майера (уравнение 1) энтальпийных коэффициентов парных и тройных взаимодействий молекул растворенного вещества калориметрическим методом измерены энтальпии разведения ($\Delta_{\text{разв}}H^0$) водных растворов мочевины (U), 1,3- диметилмочевины (DMU), 1,1,3,3-тетраметилмочевины (TMU) и мебикара (MBU) при 298.15 К, а также энтальпии разведения растворов TMU и MBU в D₂O.

$$\Delta_{\text{разв}}H(m_{\text{H}} \rightarrow m_{\text{K}}) = h_{22}(m_{\text{K}} - m_{\text{H}}) + h_{222}(m_{\text{K}}^2 - m_{\text{H}}^2) \quad (1)$$

Здесь m_{H} и m_{K} – начальная и конечная концентрации амидов.

Анализ полученных результатов показал, что последовательное метилирование мочевины приводит к увеличению значений энтальпийных коэффициентов парных взаимодействий. В то же время обнаружено, что h_{22} мебикара в воде и тяжелой воде имеют сильно отрицательные значения. Отмечено, что отрицательные величины изотопных эффектов $\delta(h_{22}) = h_{22}(\text{D}_2\text{O}) - h_{22}(\text{H}_2\text{O})$ свойственны соединениям, имеющим положительные энтальпии разведения (U и MBU) и, наоборот, положительные величины $\delta(h_{22})$ характерны для соединений, имеющих отрицательные энтальпии разведения (DMU и TMU).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 04-03-32957.

ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛЫ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ: НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

Безруков Д.С., Новаковская Ю.В., Степанов Н.Ф.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Процессы сольватации играют существенную роль в природных, в том числе атмосферных, явлениях. В последнее время в связи с развитием вычислительных мощностей большое внимание уделяют квантовомеханическому моделированию процессов в конденсированных фазах. В частности появляются работы, посвященные изучению сольватации кислот нанокластерами воды. В данной работе неэмпирически изучена диссоциация молекулы азотной кислоты, окруженной молекулами воды.

Рассмотрены как кластеры небольшого размера, с числом молекул воды от 1 до 8, так и относительно большие системы, включающие до 100 молекул. Моделирование небольших систем выполнено в приближении ограниченного метода Хартри-Фока с учетом поправок второго порядка к энергии по теории возмущений Меллера-Плессе с базисом 6-31++G**. При изучении больших систем использован метод эффективных фрагментов, позволяющий корректно описывать влияние второй и последующих сольватных сфер, и континуальная модель растворителя.

Проанализированы структуры индивидуального цвиттер-иона $\text{NO}_3^- \dots \text{H}_9\text{O}_4^+$, а также контактной или разделенной ионной пары $\text{NO}_3^- \dots (\text{H}_2\text{O})_n \dots \text{H}_9\text{O}_4^+$, оценены термодинамические характеристики процесса ее образования и последующей стабилизации. Оценено влияние сольватной оболочки на устойчивость контактной ионной пары $\text{H}_3\text{O}^+ \dots \text{NO}_3^-$. Проведенные эксперименты с различным числом молекул воды позволили получить зависимость энергии сольватации пары ионов NO_3^- и H_3O^+ от молекулярного размера системы и путем экстраполяции этой зависимости к бесконечному размеру оценить энергию гидратации. Зависимость «молекулярной константы диссоциации» азотной кислоты от числа сольватирующих молекул имеет асимптотическое предельное значение, позволяющее оценить константу диссоциации в жидкой воде. Полученные данные находятся в хорошем согласии с экспериментальными оценками.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований, Фонда Содействия Отечественной Науке и Министерства образования РФ в рамках проекта «Ведущие научные школы» НШ-1275.2003.3.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА В РЕАКЦИОННОМ ЦЕНТРЕ ФОТОСИНТЕТИЧЕСКИХ БЕЛКОВЫХ СИСТЕМ

Белов А.С., Юрков И.И.

МГУ им. М.В. Ломоносова

Главная функция фотосинтетических белковых систем заключается в преобразовании световой энергии в энергию химических связей. Ключевым этапом фотосинтеза в бактериальной клетке является фотоперенос электрона от реакционного центра димера бактериохлорофилла (P) к бактериофеофитину (H) через мостик – мономер бактериохлорофилла (B). Этот процесс может быть представлен в виде схемы: $PBH \rightarrow P^*BH \rightarrow P^+B^-H \rightarrow P^+BH^-$, где * обозначает возбужденное состояние. В данной работе построена модель, описывающая динамику переноса электрона от P к B в модифицированной системе, в которой блокирован доступ к акцептору электрона H [1].

Расчет полных поверхностей потенциальной энергии и точное описание квантовой динамики ядер для белков невозможны. Для анализа ядерной динамики можно использовать кинетическое моделирование, при котором движение волнового пакета по электронному терму представляется как цепочка последовательных реакций первого порядка, а движение в области конических пересечений – как набор параллельных реакций [2]. Константы скорости таких реакций определяются через времена движения волнового пакета по электронным термам. На основании спектров поглощения P^+B^-H и вынужденного испускания P^*BH с фемтосекундным разрешением [1] были определены времена движения волнового пакета по электронным термам и вероятность перехода между термами. Эти данные использованы при построении кинетической модели процесса, на основе которой рассчитана зависимость заселенности конечного состояния (P^+B^-) от времени. Полученный результат сравнили с экспериментальными данными.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 03-03-32521).

1. Yakovlev A.G., Shkuropatov A.Y., Shuvalov V.A. Nuclear wavepacket motion producing a reversible charge separation in bacterial reaction centers // FEBS Lett. – 2000. – V. 466. – P. 209-212.
2. Еремин В.В., Пахомова Ю.Ю., Кузьменко Н.Е. Кинетическое моделирование фемтосекундной динамики ядер в системах с квазипересечением электронных термов // Ж. физ. химии. – 2004. – Т. 78. № 5. – С. 854-860.

ПОТЕНЦИАЛ ДОННАНА И ПРЕДЕЛЬНЫЕ ТОКИ В СИСТЕМЕ МЕМБРАНА МФ-4СК – РАСТВОР ХИТОЗАНА

Бобылкина О.В., Кулинцов П.И., Бобрешова О.В.

Воронежский государственный университет

Хитозан является биосовместимым полимером, находящим применение в медицинской, пищевой, фармацевтической промышленности. Необходимость исследования свойств электромембранных систем с растворами, содержащими хитозан, определяется перспективностью его электродиализной очистки от минеральных примесей, в основном хлорида натрия.

В данной работе исследован квазиравновесная разность потенциалов (доннановский потенциал) на отдельной границе мембраны МФ-4СК в индивидуальном растворе хлорида натрия (0,01 моль/л) и с добавкой различных количеств хлорида хитозана (0,01 и 0,05 моль-экв/л) с помощью оригинальной ячейки, предложенной в [1]. Показано, что при увеличении количества хлорида хитозана в растворе измеряемая разность потенциалов снижается. Поликатион хитозана притягивается к отрицательно заряженной матрице мембраны и блокирует часть фиксированных ионов, что приводит к снижению эффективного заряда мембраны и уменьшению разности потенциалов между мембраной и раствором.

На установке с вращающимся мембранным диском получены дифференциальные вольтамперные характеристики мембраны МФ-4СК в вышеуказанных растворах. Показано, что зависимость предельного тока от корня квадратного из угловой скорости вращения мембраны в системах с хлоридом хитозана является линейной, но не выходит из начала координат, что характерно для систем с раствором хлорида натрия. Такое поведение мы связываем с наличием вблизи межфазной границы мембрана-раствор реакции между гидроксил-ионами воды и поликатионом хитозана. Сопротивление электромембранной системы с хитозаном в предельном состоянии выше, чем в растворах хлорида натрия. Это объясняется образованием по той же реакции осадка основной формы хитозана, которая не обладает электрической проводимостью.

1. Бобрешова О. В., Кулинцов П. И., Новикова Л. А. Межфазная разность потенциалов в электромембранных системах с растворами аминокислот // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. Т.3. №. 3. С. 310 – 319.

РАСЧЕТ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ ПОРФИРИНОВ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Вакулина А.В., Минаев Б.Ф., Хоменко Е.М., Ящук Л.Б.

Черкасский государственный технологический университет

Порфирины играют центральную роль в таких важных биологических процессах, как фотосинтез и дыхание. В последние годы порфирины широко используются в качестве активных сред для фотодинамической терапии, для нелинейной оптики, для разработки устройств молекулярной электроники и фотоники. Уникальные фотохимические и фотофизические свойства порфиринов в значительной степени обусловлены спецификой их триплетных состояний. Давно установлено, что только металлопорфирины дают заметную фосфоресценцию.

Методом функционала плотности B3LYP с учетом линейного и квадратичного отклика в базисе 3-21 G проведены расчеты спектров поглощения и фосфоресценции порфина, а также его комплексов с внутренними атомами (Mg, Zn) (табл.).

Таблица. Рассчитанные параметры фосфоресценции порфиринов

Молекула	$E(S_0)_{\text{полная}}$	$\Delta E_{T \rightarrow S}$	$M_z(T^x \rightarrow S_0)$	$M_x(T^z \rightarrow S_0)$	k^x	k^z
Порфин	-984.08027	1.11	-1.05×10^{-5}	5×10^{-7}	1.6×10^{-4}	2.5×10^{-8}
Mg-Порф	-1182.01075	1.41	-7.8×10^{-5}	10^{-6}	0.018	2×10^{-6}
Zn-Порф	-2753.61564	1.46	-6.9×10^{-5}	1.5×10^{-4}	0.016	0.074

Примечание: полная энергия молекулы и дипольные моменты переходов даны в атомных единицах. $\Delta E_{T \rightarrow S}$ - энергия $T_1 \rightarrow S_0$ перехода (эВ), k^x - константа скорости излучения из T^x спинового подуровня (сек^{-1}). Для всех молекул T_1 состояние имеет симметрию ${}^3B_{2u}$.

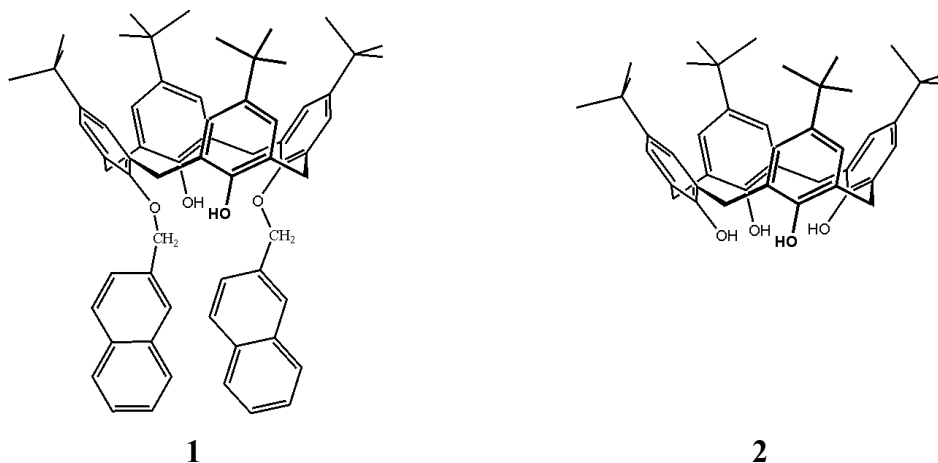
Низкая излучательная способность фосфоресценции порфина объясняется взаимным погашением вкладов в дипольный момент перехода. В металло-порфинах расчет предсказывает голубой сдвиг фосфоресценции по сравнению с порфином, что находится в качественном согласии с экспериментом. Как следует из таблицы, переход $T_1 \rightarrow S_0$ почти полностью поляризован перпендикулярно к плоскости порфина и связан с излучением из спинового подуровня T^x в нулевом магнитном поле. Переход $T^z_1 \rightarrow S_0$ с поляризацией вдоль оси x имеет ничтожно малую константу скорости.

ИЗУЧЕНИЕ РЕЦЕПТОРНЫХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНОГО ТРЕТ-БУТИЛКАЛИКС[4]АРЕНА ПО ОТНОШЕНИЮ К ОРГАНИЧЕСКИМ «ГОСТЯМ»

Валидова Л.Р., Зиганшин М.А., Стойков И.И., Антипин И.С., Горбачук В.В.

Химический институт им. А.М. Бутлерова КГУ

В настоящей работе статическим методом парофазного газохроматографического анализа был изучен процесс клатратообразования производного трет-бутилкаликс[4]арена (**1**) и парообразного бензола при 298 К.



Термическая стабильность и стехиометрия насыщенных супрамолекулярных комплексов «хозяина» **1** с органическими «гостями» были определены методом термогравиметрии. Полученные в настоящей работе данные о рецепторных свойствах «хозяина» **1** были сопоставлены со свойствами трет-бутилкаликс[4]арена (**2**) [1]. Было обнаружено, что на изотерме сорбции паров бензола на «хозяине» **1** имеется порог по термодинамической активности «гостя» и участок насыщения, свидетельствующий об образовании устойчивого соединения включения. Аналогичные изотермы сорбции паров органических «гостей» ранее были получены для каликсарена **2** [1]. Показано, что селективность клатратообразования и зависимость параметров стабильности клатратов каликсарена **1** от структурных характеристик «гостя» существенно отличается от того, что наблюдалось ранее для каликсарена **2**. Это означает, что каликсарен **1** может быть использован в искусственных системах распознавания запаха вместе с каликсареном **2**.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Фундаментальные исследования и высшее образование» с участием CRDF и Министерства образования и науки РФ (проект REC007), программы «Университеты России» (УР.05.01008).

1. Gorbachuk V.V., Tsifarkin A.G., Antipin I.S., Solomonov B.N., Konovalov A.I., Seidel J., Baitalov F. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 2000, P.2287-2294.

**ПАКЕТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ DMOD:
АЛГОРИТМ ОБМЕНА РЕПЛИКАМИ, ЖЁСТКИЕ ФРАГМЕНТЫ**

Вановский В.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова

Моделирование свойств молекулярных систем методом молекулярной динамики часто требует расчёта длинных траекторий движения, что сталкивается с трудностями, вызванными продолжительным нахождением молекулы в районах локальных минимумов ППЭ (поверхность потенциальной энергии), выход траектории из которых требует большого числа шагов моделирования. В пакете DMOD, разрабатываемом в нашей лаборатории, был реализован один из современных способов преодоления данной проблемы - использование алгоритма обмена репликами (REMD). Основными применениями данного алгоритма являются создание представительной выборки конфигураций и поиск глобального минимума ППЭ.

В последнее время в литературе появляется всё больше работ, посвящённых молекулярной динамике с жёсткими фрагментами. В этом случае “быстрые” степени свободы (валентные связи, плоские и диэдральные углы) заморожены, что позволяет увеличить временной шаг интегрирования, и тем самым повысить реальную длину траектории. Жёстких фрагменты также применяются в ряде модификаций метода QM/MM. В программный пакет DMOD реализуется алгоритм работы с жёсткими фрагментами основанный на теории жёсткого тела. Использование этого алгоритма имеет преимущества над применяемыми ранее итерационными схемами SHAKE/RATTLE благодаря более адекватной физической модели (сохранение фазового объёма, обратимость по времени) что особенно существенно при моделировании длинных траекторий.

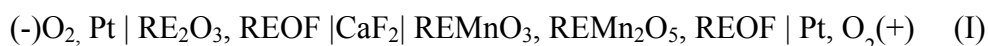
Количество атомов во многих объектах молекулярно динамических исследований может исчисляться десятками и сотнями тысяч (белки, нуклеиновые кислоты). Количество же шагов интегрирования для моделирования например 1 нс траектории имеет порядок миллиона. В связи с этим существенным является вопрос производительности программных пакетов молекулярной динамики. Один из наиболее часто применяемых способов увеличения производительности - использование параллельных вычислений. В программном пакете DMOD реализована двухуровневая схема распараллеливания в сочетании со средой динамического распределения нагрузки OpenTS.

СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ Dy, Gd И Nd

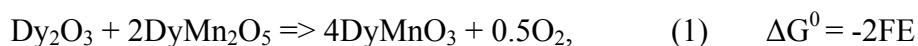
Веряева Е.С.

МГУ им. М.В. Ломоносова

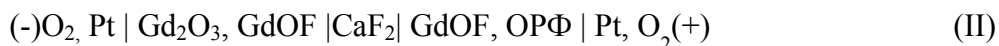
Цель настоящей работы – изучение термодинамических свойств манганитов редкоземельных элементов $RE MnO_3$ и $RE Mn_2O_5$ ($RE = Dy, Gd$ и Nd) методом ЭДС с фтор- и кислород-ионным электролитами. Для определения термодинамических свойств указанных соединений предполагалось измерять ЭДС электрохимической ячейки:



Обязательным этапом при постановке эксперимента по определению термодинамических свойств любых сложных оксидов, в том числе манганитов РЗМ, методом ЭДС с фтор-ионным электролитом является доказательство равновесности электродов. Для этого были поставлены предварительные отжиги электродных смесей $REOF - REMnO_3 - REMn_2O_5$ ($RE = Dy, Gd, Nd$). Установлено, что смесь $DyOF - DyMnO_3 - DyMn_2O_5$ в условиях электрохимического опыта является гетерогенной, поэтому по результатам измерений ЭДС была рассчитана температурная зависимость энергии Гиббса реакции

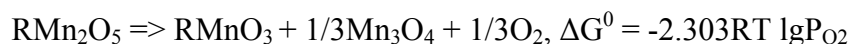


В случае гадолиния происходит взаимодействие $GdOF$ и $GdMn_2O_5$ с образованием $GdMnO_3$ и ОРФ (ОРФ – это орторомбическая фаза в области богатой GdF_3). Данный факт не позволяет однозначно соотнести измеряемые значения ЭДС с энергией Гиббса реакции, аналогичной (1). Для изучения термодинамических свойств орторомбического оксифторида гадолиния планируется измерять ЭДС ячейки (II).



Термодинамические свойства фаз в системе Nd_2O_3-NdOF существенно отличаются от свойств оксифторидов других РЗМ, вследствие чего $NdOF$ взаимодействует не только с $NdMn_2O_3$, но и с $NdMn_2O_5$ с образованием $NdMnO_3$.

Для определения температурной зависимости энергии Гиббса реакции диссоциации $DyMn_2O_5$ и $NdMn_2O_5$:



был использован метод ЭДС с O^{2-} -ионным электролитом.

АНАЛИЗ КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТАВА МОНОЗАМЕЩЕННЫХ ЭТИЛИНДАНОВ

Вишневская Е.Е., Коновалов В.В., Пимерзин А.А.

Самарский государственный технический университет

Производные индана являются ценным техническим сырьем. Для оптимизации процессов получения данных соединений необходимы термодинамические свойства. Конформационный состав соединения является важной составляющей в прогнозировании термодинамических свойств. Конформационный анализ 4-,5-этилинданов выполняли с помощью *ab initio* расчетов (RHF/3-21G* - построение барьера вращения заместителя в молекуле, RHF/6-31G* - определение оптимальной геометрии и относительной энергии конформеров) и метода молекулярной механики с силовым полем Аллинжера (MMX). В таблице приведены: φ_1 - двугранный угол вращения этила относительно ароматического ядра (за точку отсчета принято положение, когда этил находится в плоскости ароматического фрагмента и повернут в сторону предельного цикла), φ_2 - двугранный угол, характеризующий отклонение предельного цикла от плоскости ароматического ядра, γ - валентный угол $C_{ар}C_{этил}C_{этил}$, а также относительная энергия конформеров.

Соединение	Конформер	D, L конф орма ции	φ_1 , градусы		φ_2 , градусы		γ , градусы		ΔE , кДж/моль	
			MMX	RHF 6-31G* (d, p)	MMX	RHF 6-31G* (d, p)	MMX	RHF 6-31G* (d, p)	MMX	RHF 6-31G* (d, p)
4-этил индан	1	2	92.5	89.4	17.6	16.8	110.7	111.1	0.00	0.00
	2	2	196.7	182.6	17.6	16.2	116.3	115.4	4.27	3.91
	3	2	267.1	270.0	17.6	16.9	110.8	111.0	0.79	0.13
5-этил индан	1	2	86.3	89.2	17.5	17.06	110.6	111.1	0.00	0.00
	2	2	171.9	-	17.5	-	116.5	-	4.35	-
	3	2	270.6	270.8	17.4	17.02	110.6	111.0	0.00	0.07
	4	2	354.6	-	17.5	-	116.4	-	3.97	-

Силовое поле Аллинжера воспроизводит характер потенциальных кривых вращения этильных волчков, рассчитанных в базисе HF/3-21G* и HF/6-31G*. Метод MMX указывает на существование двух дополнительных конформеров у 5-этилиндана (конформеры 2 и 4), с этильным фрагментом, расположенным в плоскости ароматического ядра. Это согласуется с потенциальной функцией вращения этильного заместителя в этилбензоле при использовании силового поля Аллинжера. В остальном приведенные методы показывают хорошую сходимость в относительной энергии и геометрии конформеров.

ИССЛЕДОВАНИЕ КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ PbS – PbSe – PbTe

Волыхов А.А.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах

Для целого ряда практических задач необходимо прецизионное знание фазовых диаграмм многокомпонентных систем. Для сопоставления различных наборов экспериментальных данных производится термодинамическое моделирование. Оно сводится к представлению избыточной функции смешения Гиббса для каждой фазы в виде её зависимости от термодинамических параметров состояния (состава, температуры и т. д.). Коэффициентами такого уравнения являются параметры взаимодействия. Их наиболее просто определить, если известна зависимость термодинамических свойств фазы от состава. Используя условие равновесия фаз, можно построить расчётную фазовую диаграмму. Практически же параметры взаимодействия подбираются так, чтобы достичь наилучшего описания экспериментальных данных.

В настоящей работе в рамках выбранной модели для описания фазовых равновесий в системе PbS-PbSe-PbTe проведена экспертная оценка имеющихся литературных данных по координатам солидуса и ликвидуса в квазибинарных составляющих изучаемой системы, а также области распада твёрдого раствора. Из этих данных и термодинамических свойств фаз был получен наиболее адекватный набор параметров взаимодействия, хорошо описывающий наиболее надёжные экспериментальные данные.

Анализируемый набор данных был дополнен недостающими данными по координатам солидуса и ликвидуса системы PbS-PbSe-PbTe, которые были определены нами экспериментально с помощью дифференциального термического анализа. Найдено, что координаты поверхностей солидуса и ликвидуса удовлетворительно согласуются с предсказанными. Дополнительно изучена зависимость параметра элементарной ячейки и микротвёрдости образцов от состава в твёрдом растворе Pb(S,Se,Te). Параметр элементарной ячейки твёрдого раствора по данным рентгенофазового анализа подчиняется закону Vegарда.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ПРИВИТОГО НА СИЛИКАГЕЛЬ КСК-Г БЕЛКА МЕТОДАМИ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА И ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Гейер А.В., Акжигитов А.О.

МГУ им. М.В. Ломоносова

В процессе модифицирования силикагелей белками очень важно точное определение количества привитого белка. Для этого используют результаты элементного анализа, кроме того в некоторых работах для определения количества привитого белка применяют титриметрические методы (потенциометрические).

Работа посвящена сравнению результатов определения количества привитого белка, полученных элементным анализом и потенциометрическим титрованием.

В работе использовались образцы, следующего состава: силикагели КСК-Г, КСК-Г с привитыми алкильными группами C_{16} (КСК-Г $_{C16}$), КСК-Г $_{C16}$ с адсорбированным белком, силикагель, содержащий белок, связанный по группам $-H_2C-NH-$ глутаровым альдегидом.

В первом случае количество привитого белка определяли на основании изменения содержания углерода в образцах полученного методом элементного анализа. Во втором случае количество определяли сравнивая потенциометрические кривые титрования образцов, содержащих белок, с кривыми титрования исходных силикагелей и концентрационными кривыми титрования белка.

На основании проведенных экспериментов были получены значения количества привитого белка и проведена корреляция данных, полученных методом элементного анализа и с помощью потенциометрического титрования.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Головатая С.В., Резванова М.О.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники

Анодный оксид алюминия (АОА), получаемый электрохимическим анодированием, широко используется в различных отраслях [1] и находит новые применения [2]. В продолжение работ [3, 4], в данном эксперименте определены объёмный рост K_p пористого АОА, анодное напряжение E_a на стационарном участке и другие параметры анодного процесса в водных растворах серной кислоты (СК), в зависимости от плотности анодного тока j_a при различных концентрациях электролита (0,4, 1,0 и 2,0 М).

Из кривых зависимостей $K_p=f(j_a)$, приведённых на рисунке, видно, что повышение плотности тока и уменьшение концентрации электролита способствуют увеличению объёмного роста АОА. Наличие двух участков насыщения можно объяснить тем, что СК является сильной и двухосновной.

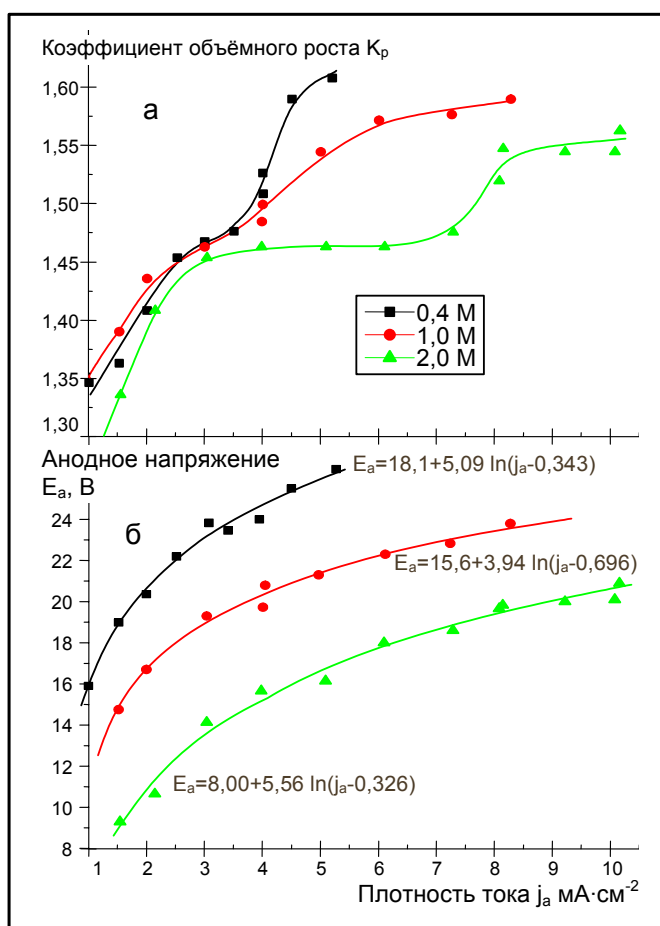


Рис. Зависимость коэффициента объёмного роста АОА K_p (а) и стационарного напряжения E_a , В (б) от плотности тока j_a , $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ для 0,4, 1,0 и 2,0 М СК

1. Moriyama T., Tsuchida S. Recent Aluminium Alloys for Natural Colour Anodizing in Architectural Use // Sumitomo Light Metal Technical Reports. — 1992. — V. 33. — Nr. 4. — P. 268 – 278.
2. S. Shingubara. Fabrication of Nanomaterials Using Porous Alumina Templates. Journal of Nanoparticle Research. — 2003. — V. 5. — Iss. 1-2. — P. 17 – 30.
3. Сурганов В.Ф., Мозалев А.М., Мозалева И.И. Объёмный рост анодного оксида и скорость электрохимического анодирования в оксалатном электролите // Журнал прикладной химии. — 1995. — Т. 68. — Вып. 10. — С. 1638 – 1642.
4. Сурганов В.Ф., Мозалев А.М., Мозалева И.И. Скорость электрохимического анодирования алюминия и объёмный рост анодного оксида в растворах ортофосфорной кислоты // ЖПХ. — 1997. — Т. 70. — Вып. 2. — С. 267 – 272.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ УРАНИМОЛИБДАТОВ НАТРИЯ,
ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O} - \text{UO}_3 - \text{MoO}_3$**

Голубев А.В., Сулейманов Е.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

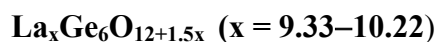
Синтезированы и методом реакционной калориметрии исследованы ураномолибдаты натрия состава $\text{Na}_2\text{U}_3\text{Mo}_9\text{O}_{37}$, $\text{Na}_4\text{U}_3\text{Mo}_2\text{O}_{17}$, $\text{Na}_2\text{U}_3\text{Mo}_4\text{O}_{22}$, $\text{Na}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10}$, $\text{Na}_6\text{UMo}_4\text{O}_{18}$, $\text{Na}_6\text{U}_2\text{Mo}_4\text{O}_{21}$, $\text{Na}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. На основании полученных результатов рассчитаны стандартные энтальпии образования полученных соединений.

Образцы для исследования готовили спеканием в течение 300 часов навесок NaNO_3 , UO_3 , MoO_3 (квалификация ХЧ), взятых в стехиометрических соотношениях. Температуру синтеза выбирали на основании диаграмм состояния системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{UO}_3 - \text{MoO}_3$, представленных в работе [1]. Элементный состав и фазовую индивидуальность соединений контролировали с помощью электронного микроскопа SEM 515 фирмы PHILIPS с энергодисперсионным анализатором EDAX 9900 (точность составляла 2-5 ат.%) и рентгенометрически. Рентгенограммы порошкообразных образцов записывали с помощью дифрактометра ДРОН-3.0 (излучение CuK_α). Соединение $\text{Na}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10}$ при контакте с атмосферой переходит в кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Тепловые эффекты химических реакций определяли с использованием модернизированного калориметра конструкции С.М. Скуратова при $T=298\text{K}$. Эксперименты проводили в тонкостенной тefлоновой ампуле, состоящей из двух сосудов: внутреннего, куда помещали навеску исследуемого вещества, и внешнего - с раствором фтороводородной кислоты (10М). Соотношение (твердое вещество : кислота) подбирали таким образом, чтобы растворение происходило за 10-15 минут, навеска составляла не менее 50 мг и изменение температуры в ходе растворения превышало 0.1°C

Таким образом, в ходе исследования были определены стандартные энтальпии образования соединений состава $\text{Na}_2\text{U}_3\text{Mo}_9\text{O}_{37}$, $\text{Na}_4\text{U}_3\text{Mo}_2\text{O}_{17}$, $\text{Na}_2\text{U}_3\text{Mo}_4\text{O}_{22}$, $\text{Na}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10}$, $\text{Na}_6\text{UMo}_4\text{O}_{18}$, $\text{Na}_6\text{U}_2\text{Mo}_4\text{O}_{21}$, $\text{Na}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, значения которых оказались равными (кДж/моль): -11374 ± 5 , -6612 ± 3 , -7477 ± 4 , -3500 ± 1 , -6522 ± 2 , -7607 ± 3 и -4671 ± 1 соответственно. Для фазы $\text{Na}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10}$ определена стандартная энтальпия гидратации, составившая 28.0 ± 0.6 кДж/моль.

1. Dion C., Noel A., Laureyns J. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1977. №11-12. P. 1115-1120.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АПАТИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ



Горшков М.Ю., Неуймин А.Д., Полякова О.Н., Дунюшкина Л.А.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Германат лантана $\text{La}_{10}\text{Ge}_6\text{O}_{27}$ с апатитоподобной структурой имеет высокую проводимость и высокие числа переноса ионов (ч.п.и.) кислорода в широком диапазоне $p\text{O}_2$ [1], в связи с чем этот материал рассматривается как альтернатива традиционным твердооксидным электролитам со структурой флюорита (например, допированные оксиды циркония и церия). Известно, что электропроводность оксидов чувствительна к кислородной нестехиометрии и, следовательно, к недостатку/избытку катионов. В данной работе изучалось влияние недостатка/избытка La в системе $\text{La}_x\text{Ge}_6\text{O}_{12+1.5x}$ ($x = 9.33\text{--}10.22$) на структуру и электрические свойства.

Синтез образцов проводили по керамической технологии при начальной $T_{\text{обж.}}=1300^\circ\text{C}$, 3 ч. и конечной $T_{\text{обж.}}=1550^\circ\text{C}$, 3-6 ч. Порошок перетирали в агатовой ступке. Плотность спеченных образцов составляла около 95% от теоретической.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что все образцы однофазны и имеют гексагональную структуру. Ч.п.и., измеренные методом ЭДС при $600\text{--}1000^\circ\text{C}$ и $p\text{O}_2 = 10^5\text{--}10^{-16}$ Па, близки к единице. Из температурных зависимостей электропроводности оценивали энергию активации, которая составляла 0,6–0,8 эВ. Зависимость электропроводности от состава образцов носила экстремальный характер. Максимальные значения проводимости разреза $\text{La}_x\text{Ge}_6\text{O}_{12+1.5x}$ наблюдались при $x = 10$ и составили $1,70 \times 10^{-2}$ и $8,85 \times 10^{-2}$ См*см⁻¹ при 700 и 900°C соответственно.

Согласно [2], структура германата лантана включает тетраэдры GeO_4 и каналы, образованные ионами лантана и кислорода, с большим количеством незанятых позиций. Предполагается, что ионный транспорт осуществляется по кислородным каналам. Полученные в данной работе результаты обсуждаются в рамках этой модели.

1. H. Arikawa, H. Nishiguchi, T. Ishihara, Y. Takita, Solid State Ionics, 136–137 (2000) 31.
2. L.Leon-Reina, E.R.Losilla, M.Martinez-Lara, S.Bruque, M.A.G.Aranda, J. Mater. Chem., 14 (2004) 1142.

ИНФРАКРАСНЫЕ И ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВА КОМПЛЕКСА $\text{Cl}\cdots\text{H}_2$

Гринев Т.А.

МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет

Исследования слабосвязанных комплексов и кластеров, образованных атомными и молекулярными ионами, представляют большой интерес для понимания процессов сольватации и переноса заряда. В последнее время благодаря совершенствованию техники сверхзвуковых пучков и струй стали возможны спектроскопические исследования таких систем с высоким разрешением. В частности, активно применяются дополняющие друг друга методы инфракрасной (ИК) и фотоэлектронной (ФЭ) спектроскопии. Данная работа посвящена сравнительному анализу правил отбора и интенсивностей ИК и ФЭ спектров на примере комплекса $\text{Cl}\cdots\text{H}_2$. В обоих случаях получены выражения для вероятностей перехода, адаптированные к строгим вариационным расчетам ядерных волновых функций. Интенсивности ИК спектра подчиняются стандартным правилам отбора и выражаются через матричные элементы оператора дипольного момента. Моделирование ФЭ спектра $\text{Cl}\cdots\text{H}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl}\cdots\text{H}_2 + e^-$ представляет существенно большую сложность за счет наличия дополнительного углового момента отщепленного электрона. В выражение для интенсивностей входят матричные элементы перехода в непрерывный электронный спектр, которые предложено вычислять разложением полной электронной волновой функции по многоэлектронным функциям фрагментов комплекса. Представлены результаты расчета ИК спектра комплекса $\text{Cl}\cdots\text{H}_2$ с использованием неэмпирической поверхности потенциальной энергии и линейного вариационного метода. Рассчитанный спектр находится в очень хорошем согласии с измеренным по частотам переходов. Несоответствия в распределении интенсивностей объясняются отклонением функции распределения комплекса в сверхзвуковой струе от равновесного и реакциями обмена орто- и пара-формами водорода.

РАССЛАИВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ ТЕЛЛУРИД КАДМИЯ-ТЕЛЛУРИД ЦИНКА, ТЕЛЛУРИД РТУТИ-ТЕЛЛУРИД ЦИНКА

Грошева А.А.

МГУ им. М.В. Ломоносова

Определение термодинамической устойчивости твердых растворов в системах типа $A_{II}B_{VI}$ представляют особый интерес, поскольку они являются перспективными материалами для электронной техники. Экспериментально расслаивание в системах $CdTe-ZnTe$, $HgTe-ZnTe$ ранее не изучалось.

Цель настоящей работы – исследование возможности расслаивания твердых растворов в системах $CdTe-ZnTe$, $HgTe-ZnTe$.

Для проверки низкотемпературной термодинамической стабильности синтезированные твердые растворы $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($0,3 \leq x \leq 0,7$) выдерживались при 100-370°C. Опыты, условия которых были подобраны на основании результатов работы [1], не привели к расслаиванию образцов; РФА показал однофазность образцов. Возможны две причины такого результата: «слабая» кинетика или ошибочные значения температуры расслаивания, зафиксированной авторами [1]. Температура отжига была понижена до 100-200°C в соответствии с расчетами области спинодально-бинодального распада, выполненными в работе [2]. Согласно результатам РФА и ДТА (дифференциально-термический анализ), выдержанный в новых условиях образец остался однофазным, поэтому для обнаружения возможного расслаивания длительность отжига увеличена. В процессе синтеза твердых растворов был получен двухфазный образец составов $Cd_{0,67}Zn_{0,33}Te$ и $Cd_{0,57}Zn_{0,43}Te$. При нагревании этого образца на ДТА-кривой зафиксировано два пика, не воспроизводящихся при охлаждении. Положение одного из пиков согласуется с расчетами [2] (105°C), другой лежит в области более высоких температур (365-367°C).

Для твердых растворов $Hg_{1-x}Zn_xTe$ ($0,5 \leq x \leq 0,6$) условия низкотемпературного отжига выбраны на основе расчетов [2], так как экспериментально распад в ней не изучался.

1. A. Marbeuf, R. Druilhe, R. Triboulet, G. Patriarche, "Thermodynamic analysis of Zn-Cd-Te, Zn-Hg-Te and Cd-Hg-Te: Phase separation in $Zn_xCd_{1-x}Te$ and in $Zn_xHg_{1-x}Te$ " J. Cryst. Growth 117 10-15 (1992).
2. Г.Ф. Воронин, И.В. Пентин, "Распад твердых растворов теллуридов кадмия, ртути и цинка" Журн. Физ. Химии (2005), в печати.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОРИСТОГО ПОЛИМЕРА ПОРОЛАС-Т МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Гуськов В.Ю.

Башкирский государственный университет

Пористые полимерные сорбенты представляют собой обширный класс сорбентов. В настоящей работе изучен сравнительно малоизученный сорбент данного класса – Поролас-Т.

Исследование проводилось методом газовой хроматографии с детектором по теплопроводности. В качестве сорбатов использовали органические соединения различных классов. На основании экспериментальных данных по методу Глюкауфа рассчитаны изотермы адсорбции при разных температурах. Определены удельные удерживаемые объёмы (V_m), термодинамические характеристики адсорбции, а также значения A и B уравнения Антуана. Показано, что значения V_m и термодинамические характеристики зависят от поляризуемости, температуры кипения и молекулярной массы молекулы, но не зависят от дипольного момента. Это характеризует Поролас-Т как неспецифический сорбент, способный взаимодействовать с изученными адсорбатами за счёт дисперсионных сил.

адсорбат	Поролас-Т	Поролас-СГ-2Т	Поролас-В-2Т	полисорб-1
Пропанол	17,9	12,5	14,9	12,2
Бутанол	42,4	28,2	23,8	14,1
Этилацетат	26,1	16	18,7	13,2
Бутилацетат	134,3	73,7	82,6	15,6
Гексан	36,1	15,7	25,8	13,5
Гептан	82,9	33,1	51,9	14,9

В таблице приведено сравнение значений V_m Пороласа-Т с сорбентами Поролас-СГ-2Т [1], Поролас-В-2Т [2] и полисорб-1 [3] при 200 °С, на основании чего показана большая эффективность Пороласа-Т для концентрирования микропримесей органических соединений из атмосферы и воды.

1. И. А. Бардина, Н. В. Ковалёва, Ю. С. Никитин, О. П. Полякова, Н. М. Щепалина. Вестник МГУ сер.2 Химия, 34, 248 (1993).
2. И. А. Бардина, Н. В. Ковалёва, Ю. С. Никитин. Вестник МГУ, сер. 2 Химия, 36, 19 (1995).
3. И. А. Бардина, Н. В. Ковалёва, Ю. С. Никитин, И. С. Протонина. Журн. физ. химии, 67, 2005 (1993).

ТРИФТОРМЕТИЛИРОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} И C_{70}

Дорожкин Е.И.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Синтез производных фуллеренов со значительными электроакцепторными свойствами, получаемых путем присоединения к фуллереновой сфере атомов фтора, хлора, брома, а также CF_3 -групп, является одной из приоритетных задач в химии фуллеренов в последние годы.

В 2001 году в нашей лаборатории был предложен новый метод синтеза трифторметилированных фуллеренов C_{60} и C_{70} , заключающийся в проведении реакции в конденсированной фазе между фуллереном и трифторацетатами переходных металлов в условиях динамического вакуума [1]. Максимальная степень трифторметилирования, которой удалось достичь, была 22 CF_3 -группы как для фуллерена C_{60} , так и для фуллерена C_{70} . К недостаткам данной методики следует отнести низкие выходы продуктов трифторметилирования фуллерена и малую эффективность использования трифторацетатов металлов из-за высокой летучести последних. Впоследствии эта методика была изменена, что позволило значительно увеличить выходы трифторметилированных производных, а также произвести хроматографический анализ получаемых смесей, выделить и частично охарактеризовать ряд трифторметилпроизводных фуллерена C_{60} в индивидуальном виде [2].

В данной работе мы более подробно исследовали взаимодействие фуллеренов C_{60} и C_{70} с трифторацетатом серебра. Проведя варьирование соотношения реагентов, времени и температуры синтеза, мы смогли подобрать оптимальные условия для получения смесей трифторметилированных фуллеренов заданного состава. Методом высокотемпературной кнудсеновской масс-спектрометрии (ВТМС) измерена величина сродства к электрону для ряда молекул $C_{60}(CF_3)_n$ и $C_{70}(CF_3)_n$, где $n = 6-10$. С помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии был выделен ряд фракций, содержащих, согласно масс-спектрометрии МАЛДИ, соединения состава $C_{70}(CF_3)_n$, где $n = 2-8$.

1. И.С. Узких, Е.И. Дорожкин, О.В. Болталиня, А.И. Болталиня. Доклады Академии Наук, 2001, том 379, № 3, с. 344-347.
2. A. Goryunkov, I. Kuvychko, I. Ioffe, D. Dick, L. Sidorov, S. Strauss, O. Boltalina. J. Fluorine Chem., 2003, 124, p 61-64.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ НЕИОНОГЕННОЕ ПАВ-ВОДА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Еленский А.А.

МГУ им. М.В. Ломоносова

Для бинарных смесей ПАВ с водой характерны различные типы самоорганизованных структур. Возникающие фазы различаются по свойствам, поэтому при практическом использовании ПАВ важно контролировать их структуру. Последовательность образования фаз обычно подчиняется так называемой идеализированной последовательности Фонтеля.

Если при увеличении концентрации ПАВ скачкообразно изменяется вязкость, светорассеяние и др. свойства, то это свидетельствует об изменении типа самоорганизованных структур. Идентификацию ЖК-структур проводят методами дифракции света, нейтронов или рентгеновских лучей и ЯМР-спектроскопии.

При изучении ИК-спектров бинарных смесей НПАВ (Твин-80)–вода при широком варьировании концентрации Твин-80 обнаружены изменения практически во всех полосах поглощения.

Область $3600-3200\text{ см}^{-1}$ отражает взаимодействие дифильных молекул с водой. Максимум поглощения Твин-80 соответствует 3475 см^{-1} и сдвигается в сторону более низких частот при увеличении содержания воды. Область поглощения $3000-2800\text{ см}^{-1}$ характеризует валентные колебания С-Н-связей. Полоса поглощения вблизи 2850 см^{-1} чувствительна к порядку в неполярных остатках ПАВ. Эта полоса поглощения особенно ярко проявляется при больших концентрациях Твин-80 в смеси, но она не характерна для Твин-80 без добавок воды и исчезает при определенной объемной доле НПАВ. Особый интерес представляет полоса поглощения в области 1090 см^{-1} , поскольку она отражает валентные колебания простых эфирных групп оксиэтиленовых цепей Твин-80.

Контуры полос поглощения в ИК-спектрах изучаемых систем сложные и для детального анализа изменений фазовых структур, реализующихся при изменении состава смеси, проведено разложение полос на составляющие с использованием компьютерных программ.

Такой анализ позволил обосновать возможность использования ИК-спектроскопии для оценки фазового состояния смесей ПАВ – вода. Данные подтверждены измерениями вязкости систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 04-03-32633.

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ



Ефремова М.М.

МГУ им. М.В. Ломоносова

Изучение термохимических характеристик сверхпроводника Sm-123 ($\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$) необходимо для построения термодинамической модели этой фазы. Трудности, с которыми приходится сталкиваться при экспериментальном исследовании этого вещества, заключаются в том, что фаза обладает областью гомогенности по катионам и нестехиометрией по кислороду.

В ходе работы были синтезированы керамическим способом твердые растворы $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ составов $x = 0; 0.5; 0.7; 0.8$. Анализ фазового состава и расчёт параметров элементарной ячейки для каждого образца проводился методом рентгенофазового анализа (РФА). Согласно литературным данным [1], фаза $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ имеет орторомбическую-I структуру, твердый раствор состава $x = 0.5$ характеризуется тетрагональной сингонией, а растворы с $x = 0.7$ и $x = 0.8$ имеют орторомбическую-II структуру.

Нестехиометрия по кислороду в фазе 123 является результатом частичного окисления меди(II) до меди(III); количественное определение содержания меди(III) в препаратах позволяет определить отклонение содержания кислорода от стехиометрического. Расчет кислородного индекса в образцах был проведён из данных, полученных методом йодометрического титрования. Показано, что синтезированные образцы имеют следующий состав: $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.70\pm 0.02}$, $\text{Sm}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7.01\pm 0.02}$, $\text{Sm}_{1.7}\text{Ba}_{1.3}\text{Cu}_3\text{O}_{7.05\pm 0.02}$, $\text{Sm}_{1.8}\text{Ba}_{1.2}\text{Cu}_3\text{O}_{7.01\pm 0.02}$.

Теплоты растворения полученных веществ в 1.07 н HCl при 298.15 К определялись в герметичном качающемся калориметре с изотермической оболочкой. С помощью полученных данных и опубликованных в литературе энтальпий растворения оксидов самария, бария и меди рассчитаны стандартные энтальпии образования фаз $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.70\pm 0.02}$, $\text{Sm}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7.01\pm 0.02}$, $\text{Sm}_{1.7}\text{Ba}_{1.3}\text{Cu}_3\text{O}_{7.05\pm 0.02}$, $\text{Sm}_{1.8}\text{Ba}_{1.2}\text{Cu}_3\text{O}_{7.01\pm 0.02}$ из простых оксидов при 298.15 К.

1. Sano M., Hayakawa Y., Kumagawa M. // Supercond. Sci. Technol. 1996.V. 9 P. 478.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВОГО СТЕКЛУЮЩЕГОСЯ МЕЗОГЕНА – ТЕТРА-(*n*-ТРИФЕНИЛМЕТИЛФЕНОКСИ)ФТАЛОЦИАНИН ЦИНКА

Жарникова Н.В., Усольцева Н.В., Быкова Н.В.

Ивановский государственный университет

Одной из интенсивно развивающихся за последние годы в области химии макрогетероциклических соединений является область синтеза и изучения физико-химических свойств производных фталоцианина и его родственных макроциклических π -делокализованных молекул. Эти соединения являются наиболее изученным классом из всех органических функциональных материалов, которые в настоящее время находят широкое применение в различных отраслях науки и техники. Огромный интерес исследователей привлекают к себе органические материалы, способные проявлять переход из мезоморфного в застеклованное состояние. Низкомолекулярные соединения с таким свойством представляют большой практический интерес для разработки эффективных электрооптических устройств, а именно электролюминесцентных ячеек, фотогальванических элементов, органических фотопроводников. Поэтому целью работы явился поиск новых мезоморфных стеклующихся соединений и изучение их свойств. Одним из способов получения материалов с таким свойством является введение объемных заместителей в дискотические молекулы. Важным направлением исследований является получение и изучение новых соединений производных фталоцианина с объемными заместителями, формирующих колончатую мезофазу с переходом из мезоморфного в застеклованное состояние. В продолжение наших предыдущих работ по синтезу стеклующихся соединений с объемными заместителями, нами был синтезирован тетра-(*n*-трифенилметилфенокси)фталоцианин цинка [1, 2].

Установлено, что синтезированное соединение обладает мезоморфными свойствами, а при охлаждении стеклует; абсорбирует широкий диапазон видимой области спектра с высоким молярным коэффициентом погашения; формирует хорошо упорядоченные тонкие пленки; обладает высокой разницей $\Delta E_{\text{ВЗМО/НВМО}}$.

Работа поддержана грантом РФФИ (№ 04-03-32305) и грантом ННИО в рамках проекта В4 по разделу «Sonderforschungsbereich 481».

1. Жарникова Н.В. // Матер. IX межд. науч. конф. студ., асп. и мол. уч. «Ломоносов». Москва, МГУ, 9 – 12 апреля 2002. Т. 2. С. 251.
2. Жарникова Н.В., Усольцева Н.В., Быкова В.В., Кудрик Е.В., Телаккат М. // Жид. крист. и их практ. использ., Журн. междунар. жидкокристал. Общ-ва «Содружество», 2004. Вып. 3 – 4 (9 – 10). С. 99 – 108.

ИССЛЕДОВАНИЕ Т-х-у ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ Sn – Ge – Te В ОБЛАСТИ СОСТАВОВ SnTe – Te – GeTe

Затолочная О.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Халькогениды $A^{IV}B^{VI}$ и твердые растворы на их основе являются узкозонными полупроводниками и применяются в оптоэлектронике в ИК - области спектра. Многие физические параметры, такие как ширина запрещенной зоны, параметр кристаллической решетки, зависят от состава твердого раствора. Поэтому важно определить условия синтеза материалов различного состава. Т-х-у фазовая диаграмма трехкомпонентной системы содержит всю необходимую информацию для выбора условий выращивания кристаллов тройного твердого раствора заданного состава.

Целью данной работы являлось определение составов равновесных фаз при заданной температуре.

Однородные по составу кристаллы твердых растворов были получены из растворов в расплаве теллура, то есть не по разрезу GeTe-SnTe, а из составов, обогащенных теллуром. Для определения составов равновесных фаз были приготовлены образцы $Sn_xGe_yTe_z$ в области составов: Te - от 55 до 70 масс. %, Ge – от 5 до 45 масс. %, Sn – от 5 до 45 масс. %. Были проведены три серии отжигов при температурах 1025 К, 980 К, 800 К. Затем для всех образцов были определены составы твердой и жидкой фазы. Для выбора составов образцов и температур отжига использовались данные по поверхности ликвидуса Т-х-у фазовой диаграммы Sn-Ge-Te, определенные ранее методом дифференциального термического анализа. Исследование полученных образцов проводилось рентгенофазовым анализом по методу порошка и локально-рентгеноспектральным анализом на полированных поверхностях. С помощью рентгенофазового анализа доказана монофазность кристаллов и рассчитаны параметры кристаллических решеток. По результатам локального рентгеноспектрального анализа определены составы твердых фаз.

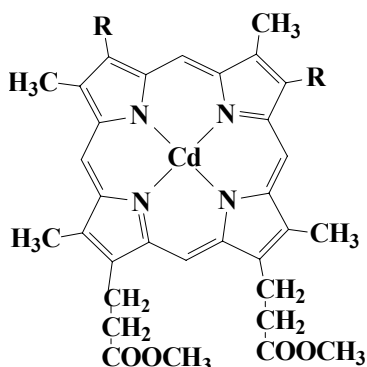
Таким образом, в результате работы определены составы равновесных фаз, температуры ликвидуса, построены коннодальные линии на Т-х-у фазовой диаграмме.

РЕАКЦИИ МЕТАЛЛООБМЕНА КАДМИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПРОТОПОРФИРИНОВ С ХЛОРИДОМ КОБАЛЬТА В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Звездина С.В., Березин М.Б., Березин Б.Д.

Институт химии растворов РАН, г. Иваново

Спектрофотометрическим методом изучена реакция металлообмена мезопорфирина кадмия (CdMP), протопорфирина кадмия (CdPP), дейтеропорфирина кадмия (CdDP) с хлоридом кобальта в ацетонитриле (AN).

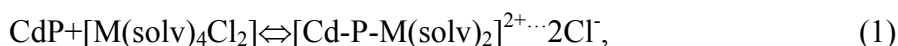


CdPP: R=CH=CH₂

CdMP: R=CH₂-CH₃

CdDP: R=H

Определен порядок реакции по соли, как тангенс угла наклона линейной зависимости $\lg k_{\text{эф.}} = f(\lg C_{\text{CoCl}_2})$. Скорость металлообмена описывается уравнением первого порядка по концентрации комплекса, о чем свидетельствует прямолинейная зависимость $\lg(c^0/c)$ от времени прохождения реакции τ . Установлено, что во всех случаях реакция протекает по ассоциативному механизму, на первой стадии которого образуется интермедиат:



где $\text{M} = \text{Co}^{2+}$; $\text{solv} = \text{AN}$.

На второй стадии интермедиат медленно распадается:



Проведен сравнительный анализ данных реакции металлообмена CdMP, CdPP, CdDP с хлоридом кобальта в ацетонитриле. Установлена зависимость скорости металлообмена от природы порфирина.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА И МОЛЕКУЛЫ ВИТАМИНА К₃

Казагинская Е.П.¹, Баскин И.И.¹, Мамонов П.А.²

¹МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет,

²МГУ им. М.В.Ломоносова, Биологический факультет

Циклодекстринами (ЦД) называют полимергомологический ряд с общей формулой $(C_6H_{10}O_5)_n$. Для ЦД характерно образование комплексов включения с неорганическими и гидрофобными органическими соединениями. Использование жирорастворимых витаминов в промышленности и фармакологии сильно осложняется тем, что они не растворяются в воде и имеют крайне низкие показатели устойчивости к воздействию на них окружающей среды [1]. Комплексообразование витаминов с ЦД позволяет устранить эти проблемы, поэтому фундаментальные исследования в данной области имеют большое прикладное и теоретическое значение [2],[3].

В качестве объекта исследования мы использовали β -ЦД. Методом молекулярной динамики нами изучено взаимодействие молекулы β -ЦД с различным числом молекул воды. Установлено, что при увеличении числа молекул воды вплоть до 205 включительно увеличиваются энергия взаимодействия между молекулой ЦД и молекулами воды и число водородных связей между ними. Следовательно сольватную оболочку одной молекулы β -ЦД составляют примерно 205 молекул воды. Кроме того, изучено образование димеров β -ЦД в окружении молекул воды и образование комплекса с молекулой жирорастворимого витамина К₃. Определено, что комплекс включения двух молекул β -ЦД и витамина К₃ возможен только в одной из трёх возможных ориентаций молекул ЦД друг относительно друга.

1. Szejtli J. // Cyclodextrins and their Inclusion Complexes. Budapest, Akademiai Kiado. 1982. 296 pp.
2. Szejtli J., Szente L., Kulosar G., Kernoczy L.Z. // Cosmet. Toiletries. 1986. 101. № 10. pp. 74-79.
3. Hedges A.R. // Chem. Rev. 1998. 98. pp. 2035-2044.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО СВИНЦА В КАСКАДНОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЁРЕ ИЗ РАСПЛАВА ЕГО ХЛОРИДА

Калашникова Н.А.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

Цель данной работы предложить новую технологию получения свинцового теплоносителя для атомного реактора нового поколения. Вашему вниманию предлагаются результаты лабораторных исследований выполненных в каскадном электролизёре электролизом расплавленного хлорида свинца. Рафинирование свинца проводили в лабораторном аппарате, представляющим собой многофункциональный каскадный электролизер, который был изготовлен из кварцевого стекла. В нем сначала нарабатывался металлический свинец первичным электролизом, а после заполнения каждой ячейки (каскада) электролизер начинал работать как многократный рафинировочный. Конструкция электролизера позволяла использовать принцип биполярного электрода. На воздухе в аппарат загружали измельченный хлорид свинца, предварительно очищенный зонной плавкой, продували аргоном и осторожно нагревали. Начинали первичный электролиз. Уровень свинца в левой части и соли в правой контролировали визуально через смотровые окна. По мере расходования хлорида свинца периодически проводили дополнительную загрузку соли. После накопления свинца в левой части до уровня 40 мм начинали электролитическое рафинирование. После заполнения всех ячеек электролизера металлическим свинцом процесс входил в стационарный режим. Периодически проводили отбор проб металла и соли, а также продукции (рафинированного свинца) с помощью кварцевых пипеток. Параметры первичного электролиза: ток – 10 А, напряжение – 5-10 В. Параметры рафинирования: ток изменяли от 5 до 25 А. Напряжение – 25-32 В. За время работы (680 часов) электролитическим рафинированием в каскадном электролизере с хлоридом свинца квалификации «ч», очищенного зонной плавкой было наработано 7010 г. продукции. Образцы проанализированы во ФГУП НИКИЭТ (Москва) на искровом масс-спектрометре JMS 01BM-2 “Jeol” (Япония). По полученным результатам видно, что действительно идёт очистка, а наиболее чистый свинец на тарелочках 5-8, его чистота составляет 99.999 по сумме примесей и 11 основным элементам (из 17).

Свинец после электролитического рафинирования в каскадном электролизере с хлоридом свинца квалификации «ч», очищенного зонной плавкой, удовлетворяет техническим требованиям для теплоносителя ядерного реактора БРЕСТ-ОД-300.

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ

$\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{KHCO}_3 - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ПРИ 10°C

Калиненко Е.В., Косолапов А.С., Кистанова Н.С.

Пермский государственный университет

Приоритетным направлением развития науки в настоящее время является разработка безотходных и малоотходных технологий получения важных в народнохозяйственном отношении веществ, в том числе и минеральных удобрений. Цель настоящей работы выявить возможность получения поташа из хлорида калия, диоксида углерода с использованием диэтиламина и аммиака. Физико-химической основой этого способа получения поташа является растворимость в пятерной взаимной системе K^+ , NH_4^+ , Et_2NH_2^+ // HCO_3^- , $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ (1). Данная работа посвящена исследованию растворимости в системе $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{KHCO}_3 - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (2), которая является разрезом системы (1) по стабильной тройке солей.

Изотерма растворимости системы (2) построена по данным растворимости в оконтуривающих системах: $\text{KHCO}_3 - \text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{KHCO}_3 - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (4), $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (5). Система (3) является разрезом четверной взаимной системы K^+ , Et_2NH_2^+ // HCO_3^- , $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ (4) по стабильной паре солей. Система (4) не имеет стабильной диагонали. Системы (2) и (3) простого эвтонического типа. Изучение поверхности кристаллизации гидрокарбоната калия в системе $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{KHCO}_3 - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 10°C исследована путем изучения растворимости в двух разрезах, исходящих из вершины KHCO_3 на сторону $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{NH}_4\text{HCO}_3$: $\text{KHCO}_3 - \text{S}_1$ (78,0 % мас. $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$, 22,0% мас. NH_4HCO_3) - H_2O и $\text{KHCO}_3 - \text{S}_2$ (90,4 % мас. $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$, 9,6% мас. NH_4HCO_3) - H_2O .

В составах насыщенных растворов системы (2) обнаружено присутствие карбонат-ионов. Определены составы двух тройных перитонических растворов: первый насыщен относительно KCl , KHCO_3 и NH_4HCO_3 , второй - относительно NH_4HCO_3 , $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ и KCl . На диаграмме растворимости системы (1) кроме поверхностей кристаллизации слагающих систему солей выявлена поверхность кристаллизации хлорида калия, которая возникла в результате протекающей в системе инконгруэнтной фазовой реакции. Значительную площадь солевой части диаграммы состава занимает поверхность кристаллизации гидрокарбоната аммония, наименее развито поле кристаллизации хлорида диэтиламмония.

Данные по растворимости в системе $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{KHCO}_3 - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 10°C использованы для технологических расчетов.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЯДА ЛИНЕЙНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Кандеев К.В., Смирнова Н.Н.

ГОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Благодаря комплексу уникальных физико-химических свойств, полиуретаны (ПУ), в настоящее время, занимают одно из ведущих мест среди промышленных полимерных материалов. В данной работе методами адиабатической вакуумной калориметрии в области 6-350 К с погрешностью в основном $\pm 0.2\%$ и динамической калориметрии в интервале 320-500 К с погрешностью $\pm 1.5\%$ изучена температурная зависимость теплоемкости $C_p^\circ = f(T)$ четырех образцов линейных алифатических ПУ состава $[-O-(CH_2)_m-O-C(O)-NH-(CH_2)_r-NH-C(O)-]_n$ ($m, r = 4, 6$).

В указанной области температур образцы существовали в частично кристаллическом и жидком состояниях. По экспериментальным данным о C_p° определены термодинамические характеристики их физических превращений, оценены численные значения нулевой энтропии, рассчитаны термодинамические функции: $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$; сделано заключение о характере гетеродинамичности их структуры.

В калориметре с изотермической оболочкой и статической бомбой измерены их энергии сгорания и вычислены стандартные термодинамические характеристики образования в кристаллическом и высокоэластическом состояниях при 298.15 К. Рассчитаны термодинамические характеристики синтеза ПУ ($\Delta_{pol} H^\circ$, $\Delta_{pol} S^\circ$, $\Delta_{pol} G^\circ$) в области от $T \rightarrow 0$ К до 360 К.

Установлена линейная зависимость термодинамических функций исследованных ПУ от числа метиленовых групп в их составе. Обнаружено, что перенос двух метиленовых групп из изоцианатной в диольную часть мономерного звена изомерных ПУ ($m = 4, r = 6$ и $m = 6, r = 4$) оказывает заметное влияние на характеристики их физических превращения, в то время как численные значения C_p° различаются незначительно.

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОДВЕРГНУТОГО β -РАДИОЛИЗУ

Касимова В.Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет кино и телевидения

Основной результат облучения ацетатов целлюлозы – их деструкция, ведущая к уменьшению молекулярной массы, накоплению в силу окислительных процессов карбоксильных и карбонильных групп, понижению степени замещения и вязкости растворов. Кроме этого происходят конформационные и конфигурационные изменения глюкопиранозных циклов вплоть до их раскрытия и, как следствие, самих макромолекул, что заметно изменяет структуру облученного полимера в целом.

В работе исследовалось влияние β -радиолиза на полностью замещенный и частично омыленный триацетаты целлюлозы (ТАЦ).

Вискозиметрическим методом были получены значения характеристических вязкостей для образцов ТАЦ, подвергнутых различным дозам облучения. Выход деструкции G для полностью замещенного ТАЦ оказался довольно высоким и составлял в среднем 2.4 разрыва на 100 эВ. Замечено, что для частично омыленного ТАЦ величина G несколько снижена. Для обоих образцов с повышением дозы излучения наблюдалось резкое увеличение растворимости в термодинамически худших в сравнении с хлорзамещенными алканами растворителях.

ИК-спектры показали, что наиболее заметные изменения в интенсивности поглощения у образцов, подвергнутых облучению, наблюдаются в следующих диапазонах частот: 2600–3800 и 600–900 см^{-1} . В первой области перераспределение интенсивностей полос первичных и вторичных ОН-групп говорит об образовании дополнительных вторичных гидроксильных групп, которые в основном появляются в результате разрыва гликозидной связи. Перераспределение интенсивностей полос 900 и 600 см^{-1} можно объяснить увеличением числа конформаций ацетатных групп, обусловленных поворотами вокруг связей С–О [1].

Это исследование стало первым этапом в работе, посвященной модификации пленкообразующего раствора ТАЦ продуктами его радиолиза для получения пленочного материала, обладающего повышенными прочностными параметрами.

1. Панов В.П., Жбанков Р.Г. Конформации сахаров (физические методы исследования). Минск, 1975, с. 216.

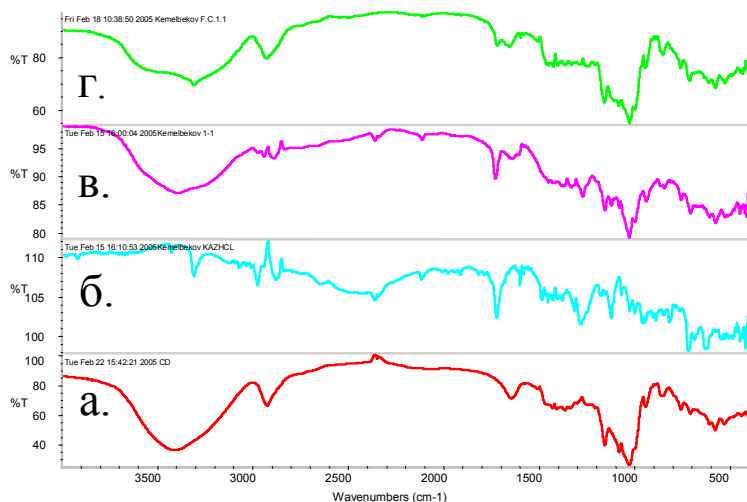
ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ КАЗКАИНА С β-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Кемельбеков У.С., Бекетов К.М., Пралиев К.Д.

Институт химических наук им. А.Б. Бектурова МОН РК

Особый интерес для практической медицины, в том числе военно-полевой медицины и медицины катастроф, представляет высокоэффективный местный анестетик и антиаритмик *КАЗКАИН* (1-(2-этоксиэтил)-4-этинил-4-бензоилоксипиперидин гидрохлорид) [1], созданный совместными усилиями ученых и специалистов Института химических наук, Казахского государственного медицинского университета и Новокузнецкого научно-исследовательского химико-фармацевтического института. На его основе были созданы различные лекарственные формы: 0.25, 1 и 5% растворы для инъекций. В настоящее время разрабатываются таблетированные и пролонгированные лекарственные формы на основе водорастворимых полимеров. Немаловажный интерес представляет создание новой лекарственной формы на основе комплексов включения с β-циклодекстрином (β-ЦД), так как β-ЦД широко применяется для улучшения биофармацевтических свойств биологически активных веществ.

В работе изучено комплексообразование β-ЦД с казкаином методами ИК спектроскопии. На рисунке представлены ИК спектры: (а) β-ЦД, (б) казкаина, (в)



комплекса казкаина с β-ЦД осажденного из раствора и (г) эквимольной физической смеси казкаина с β-ЦД.

Из экспериментальных данных было выявлено, что полосы поглощения связей – C=O (1722 см^{-1}), $\text{--C}\equiv\text{C}$ (2118 см^{-1}) и C_6H_5 (1600 см^{-1}) наблюдаемых для чистого казкаина и физической смеси, сдвигаются до 1729 , 2113 и 1642 см^{-1} в случае комплекса.

Кроме того, интенсивность и форма этих трех полос изменяются для комплекса включения в сравнении с полосами поглощения чистого казкаина и физической смеси. Это позволило нам предположить, что молекула казкаина внедряется во внутреннюю полость молекулы β-ЦД своей ароматической частью.

1. Патент РК. 3137 Гидрохлорид 1-(2-этоксиэтил)-4-этинил-4-бензоилпиперидина, обладающий местноанестезирующей активностью (КАЗКАИН) // Пралиев К. Д., Исин Ж. И., Ю В. К., Тараков С. А., Босяков Ю. Г., Утепбергенова Р. К., Шин С. Н., Кадыровой Д. М., Опубл. 01.06.90.

**ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ДИССОЦИИИ
МАРГАНЕЦ(III)ОКТАЭТИЛПОРФИНОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИРОДЫ
ПРОТОЛИТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ**

Киселева Е.Н., Ключева М.Е., Ломова Т.Н.

Институт химии растворов РАН, г. Иваново

Известно, что большинство металлопорфиринов диссоциируют под действием сильных кислот, а лучшей средой для количественных измерений служат смешанные протолитические растворители. Ранее показано [1], что при диссоциации марганец(III)октаэтилпорфиринов (X)MnOEP (где X = Cl⁻, AcO⁻) в концентрированной серной кислоте наблюдается экстремальный характер зависимости константы скорости диссоциации от концентрации кислоты. Причина появления экстремума состоит в смене реакционно-способной частицы, промотирующей координированный лиганд при диссоциации комплекса. Поэтому представляет интерес исследовать влияние природы и состава среды, выступающей растворителем и реагентом, на закономерности реакции диссоциации.

В данной работе провели сравнительное исследование диссоциации (X)MnOEP под действием серной кислоты в водной и уксуснокислой среде. Для определения механизма реакций диссоциации получена количественная кинетическая характеристика процессов, а также влияние модификации макроцикла на кинетику.

Диссоциация марганец(III)порфиринов в смешанном растворителе H₂SO₄ – AcOH была исследована на примере марганец(III)октаэтилпорфиринов с постепенно нарастающим фенильным замещением по *мезо*-положениям порфиринового лиганда. Установлено, что устойчивость комплексов зависит от электронной природы заместителей, а также от нарушения ароматичности молекулы вследствие отклонения от копланарности в комплексах с исчерпывающим *мезо*-замещением.

По результатам исследований кинетической устойчивости замещенных комплексов даны рекомендации по поиску эффективных катализаторов диспропорционирования пероксида водорода.

Выполнено при поддержке «Фонда содействия отечественной науке».

1. Киселева Е.Н., Ключева М.Е., Ломова Т.Н. «Реакционная способность марганец(III)октаэтилпорфиринов в серной кислоте». Ж. «Известия ВУЗв. Химия и Химическая Технология», 2004, Т. 47, вып. 5, С. 76 – 79.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗОТЕРМЫ РАСТВОРИМОСТИ ПЯТЕРНОЙ ВОДНО-СОЛЕВОЙ СИСТЕМЫ ПРОСТОГО ЭВТОНИЧЕСКОГО ТИПА

Кистанова Н.С., Двинянинова Н.Б., Косолапов А.С., Калининко Е.В.

Пермский государственный университет

Сведения о растворимости в многокомпонентных водно-солевых системах служат физико-химической основой получения многих неорганических солей. Математическая модель изотерм растворимости этих систем позволяет интенсифицировать процесс их исследования, определять достаточность экспериментального материала для надежного вычисления составов равновесных фаз заданного состава исходной реакционной смеси (СИРС) F, применять данные по растворимости для расчета технологических параметров получения минеральных солей в равновесных условиях.

Предлагаемый алгоритм является распространением метода математического моделирования изотерм растворимости четверных водно-солевых систем, разработанного на кафедре неорганической химии Пермского государственного университета. На изотерме растворимости пятерной системы можно выделить пять групп фазовых областей (одну пятифазную, четыре четырехфазные, шесть трехфазных, четыре двухфазных и одну однофазную).

Принадлежность точки F заданного состава одной из фазовых областей определяется путем последовательного исключения тех областей, в которые не попадает точка F, начиная с пятифазной и заканчивая однофазной. Для исключения групп областей в которые точка F явно не попадает, проводится предварительный анализ. При определении точек на поверхностях и гиперповерхностях, по которым строятся частные области, использован симплекс-метод.

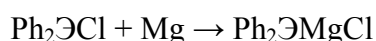
Предложенная модель адекватно отображает физико-химическую природу системы, позволяет полностью описать все фазовые равновесия, дает однозначное решение и допускает реализацию на ПЭВМ. Разработана программа на языке программирования C++, которая апробирована на модельной изотерме растворимости пятерной системы простого эвтонического типа, имеющей точки на всех линиях, поверхностях и гиперповерхностях кристаллизации. Программа использована при исследовании гиперповерхности кристаллизации NaHCO_3 в системе $\text{NaCl-KCl-Et}_2\text{NH}_2\text{Cl-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$.

ОКИСЛЕНИЕ МАГНИЯ ХЛОРИДАМИ ДИФЕНИЛСУРЬМЫ И ДИФЕНИЛВИСМУТА В СИСТЕМЕ ДИМЕТИЛФОРМАМИД – *n*-КСИЛОЛ

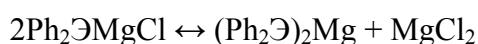
Клементьева С.В., Лосев Я.В., Малышева Е.В.

ГОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

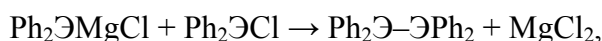
Взаимодействие магния с хлоридами дифенилсурьмы и дифенилвисмута приводит к образованию на первой стадии гриньяроподобных реагентов $\text{Ph}_2\text{ЭMgCl}$ ($\text{Э} = \text{Sb, Bi}$)



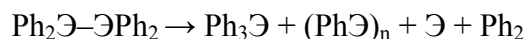
с последующим установлением в реакционной смеси равновесия Шленка:



Промежуточный продукт в дальнейшем реагирует с исходным окислителем согласно уравнению:



образуя нестабильные димеры, содержащие связь Э–Э, быстро разлагающиеся по схеме:



Кривые зависимостей скорости окисления магния от концентрации элементоорганических хлоридов и донорного растворителя в системе ДМФА – *n*-ксилол, полученные с помощью резистометрического метода, проходят через максимум. Это свидетельствует о том, что поверхностные реакции описываются схемой Лэнгмюра – Хиншельвуда, предполагающей адсорбцию компонентов окисляющей смеси на одинаковых активных центрах поверхности металла. Методом регрессионного анализа кинетических уравнений определены эффективные константы равновесия адсорбции реагентов и константы скорости первоначальной стадии внедрения магния по связи Э–Cl. Из температурных зависимостей полученных величин найдены эффективные энтальпии и энтропии адсорбции ДМФА и соответствующих окислителей на металле, а также энергии активации процессов.

Установлено, что энтальпия адсорбции Ph_2BiCl на поверхности магния почти на порядок ниже, чем соответствующая величина для Ph_2SbCl . Это, вероятно, связано с большими энергетическими затратами, необходимыми для деформации связи Bi–Cl, по сравнению со связью Sb–Cl.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Козлов А.В.¹, Исламова Н.И.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, ИО ВХК РАН,

²Институт химии растворов РАН

Настоящая работа посвящена исследованию растворимости фуллерена C₆₀ в индивидуальных и смешанных органических растворителях при различных температурах и анализу полученных данных.

Было предложено корреляционное уравнение, связывающее термодинамические характеристики растворения C₆₀ с мольным объемом, показателем преломления и диэлектрической проницаемостью растворителя:

$$-RT\ln(x) = A_0 + A_1 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\sigma_{12}^3} + A_2 RT \frac{\mu_1^2}{V_1^0 \sigma_{12}^3} + A_3 \frac{RT}{V_1^0 \epsilon} \quad (1),$$

где x – мольная доля фуллерена.

Измерена растворимость C₆₀ в системах четыреххлористый углерод–толуол и четыреххлористый углерод–о-дихлорбензол во всей области составов смешанного растворителя в интервале температур 25–65⁰С. Предложено уравнение, описывающее растворимость фуллерена C₆₀ от температуры и состава смешанного растворителя:

$$\ln X = -\frac{\Delta_{pc}H^0}{RT} + \frac{\Delta_{pc}S^0}{R} + K^{298,15} X_S + \frac{\partial K}{\partial T} (T - 298,15) X_S \quad (2),$$

В литературе отмечается [1,2], что немонотонная температурная зависимость растворимости связана со склонностью фуллеренов к образованию кристаллосольватов. Для получения более полной информации о формах существования C₆₀ в растворе и возможных фазовых превращений в зависимости от температуры нами были выполнены ДСК кристаллосольватов фуллерена.

1. Korobov M.V., Mirakyan A.L., Avramenko N.V., Oloffsson G., Smith A.L., Ruoff R.S. “Calorimetric Studies of Solvates of C₆₀ and C₇₀ with Aromatic Solvents” // J. Phys. Chem. B, 1999, V. 103, P. 1339–1346.
2. Doome R.J., Dermaut S., Fonseca A., Hammida M., and Nagy J.B. “New evidences for anomalous temperature-dependent solubility of C₆₀ and C₇₀ fullerenes in various solvent” // Fullerene Science and technology, 1997, V. 5, № 7, P. 1593–1606.

КАПИЛЛЯРНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ

Константинова К.К., Курбатова С.В.

Самарский государственный университет

В последние годы капиллярная хроматография развивается наиболее интенсивно, но по-прежнему остается актуальной проблема выбора подходящих сорбентов, позволяющих решать такие сложные задачи, как разделение сложных смесей органических соединений и лекарственных препаратов. В данной работе исследуется возможность использования модифицированных неподвижных фаз (адамантилсиликоны) для решения подобных задач. Производные адамантана обладают широким спектром фармакологического действия: противовирусное, психостимулирующее, спазмолитическое и др. В связи с этим интересным представлялось изучение адамантана и его производных в качестве сорбатов, так и сорбентов различной структурной модификации.

Нами были исследованы характеристики хроматографического удерживания ряда производных адамантана состава Ad-X (где X - -CH₃, -COOH; -COCH₃; -OH; =O; -Cl; -Br; фенил-, толил-, тенил- и др.) с использованием различных по полярности неподвижных фаз и адамантилсиликон.

Для характеристики свойств адамантилсиликона было исследовано хроматографическое поведение органических соединений в пределах гомологических рядов основных классов органических соединений.

На основании экспериментальных данных рассчитаны сорбционные, термодинамические, хроматографические характеристики исследуемых соединений.

Построены корреляционные зависимости между хроматографическим удерживанием, дифференциальной свободной мольной энергией сорбции и некоторыми структурными и топологическими характеристиками производных адамантана (молекулярным объемом, поляризуемостью, молекулярной рефракцией, индексами Рэндича и Винера.) представляющие как самостоятельный научный интерес, так и служащих основой для построения прогностических моделей "структура - свойство. Что особенно важно, при моделировании лекарственных препаратов с заданными свойствами на основе производных адамантана и постадийном контроле синтеза таких высококипящих труднохроматографируемых соединений.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С-НУКЛЕОФИЛОВ С ХЛОРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА

Корольков В.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Химическое модифицирование алмазных порошков приводит к созданию нового класса перспективных материалов, поскольку в них сочетаются уникальные свойства алмаза и специфические свойства привитого химического соединения.

В работе использовали синтетический алмаз марки ДАЛАН, он представляет собой полидисперсный порошок (размер частиц от 0.005 до 10 мкм) с удельной поверхностью 22 м²/г (БЭТ). Предварительная обработка в токе водорода при 800 С в течение 5 ч приводит к монофункционализации поверхности. В результате этой обработки на поверхности алмазного порошка сформировался слой гидридных групп (ср. ИК-спектры а и b).

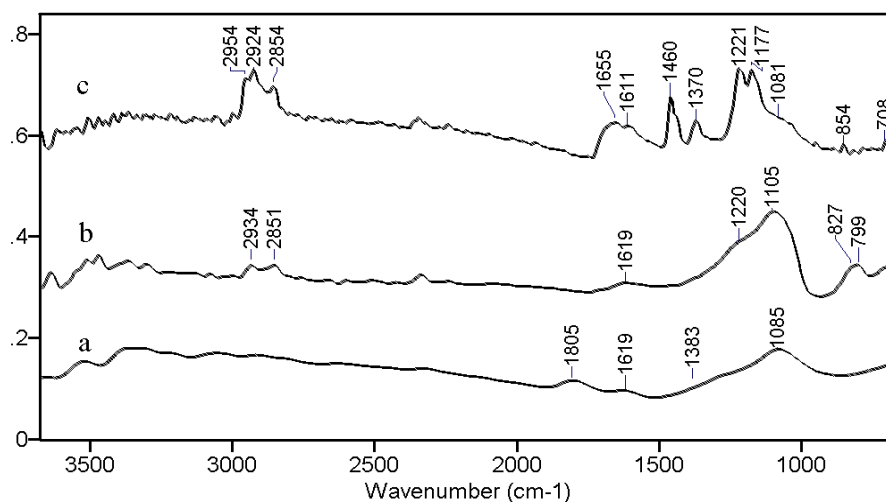


Рис. Фурье ИК - спектры исходного алмазного порошка (а), обработанного водородом (b) и бутилированного(с)

Для создания электрофильных центров на гидрогенизированной поверхности алмазного порошка нами предложена методика последовательного хлорирования с помощью SOCl_2 и SO_2Cl_2 , что позволяет получить предельно хлорированную поверхность алмаза. После тщательного вакуумирования реакционной смеси хлорированный алмаз был обработан *n*-BuLi в гексане. Это позволило ввести *n*-бутильные группы на поверхность алмаза, что подтверждается данными ИК-спектроскопии (спектр с). Путем обработки хлорированного алмаза PhLi или NaCN на его поверхность были введены фенильные и нитрильные группы. Гидролиз либо алкоголиз последних позволил сформировать на поверхности алмаза слой карбоксильных либо сложноэфирных групп.

Таким образом, в работе предложены методы создания на поверхности алмазного порошка принципиально гидролитически стойкого слоя привитого органического вещества. Разработанные методы позволят создать новые перспективные хроматографические материалы на основе алмаза.

ГИДРОФОБНЫЕ ЭФФЕКТЫ В РАСТВОРАХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Кустов А.В.¹, Крестьянинов М.А.¹, Бекенева А.В.², Сыщенко А.Ф.³, Емельянов А.А.³,
Королев В.П.^{1,2}

¹ *Институт химии растворов РАН, г. Иваново,*

² *Ивановский государственный химико-технологический университет,*

³ *Белорусский межвузовский центр, г. Минск*

Гидрофобные эффекты играют фундаментальную роль в формировании свойств растворов неполярных частиц, определяют поведение макромолекул в водном растворе. Нами измерены тепловые эффекты растворения L-фенилаланина и L-гистидина в водных растворах диметилформамида (ДМФ) и мочевины (Мч) в интервале температур 25-40 °С. Измерения проводились на созданной в Термохимической лаборатории ИХР РАН калориметрической установке чувствительностью порядка $\sim 10^{-5}$ °С и точностью поддержания температуры в термостате выше ± 0.001 °С. Измерение сопротивления датчика температуры - термистора измеряется Эталонным измерителем температуры (ИТЭ), сконструированным Белорусским межвузовским центром. Один вход ИТЭ предназначен для измерения термистора сопротивлением от 0 до 20 кОм (разрешение 0.001 Ом), второй вход служит для измерения температуры платиновым термометром сопротивления (разрешение 0.0001 °С) и может использоваться как для измерения теплоемкости, так и контроля температуры в термостате. Полученные данные принимаются и обрабатываются компьютером. Полученные в работе энтальпии и теплоемкости растворения в воде при 25 °С хорошо согласуются с имеющимися литературными данными. Определены параметры парных и тройных взаимодействий биологически активных веществ с молекулами амидов. Обнаружено, что взаимодействие с ДМФ во всех случаях является энтальпийно отталкивательным, причем отталкивание индуцировано влиянием гидрофобных групп в молекулах взаимодействующих частиц. В случае Мч взаимодействие притягивательное. Показано, что энтальпийные параметры взаимодействия цвиттерионной группы аминокислот с ДМФ близки к нулю, в то время как ее взаимодействие с мочевиной сопровождается сильно отрицательным изменением энтальпии. Впервые обнаружено, что энтальпийные параметры взаимодействия не являются линейными функциями температуры, а проходят через слабо выраженные экстремумы при $T \sim 33$ °С, где происходит смена знака теплоемкости взаимодействия.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки РФ А 03-2.11-184 и проекта РФФИ 05-03-96401-рег.

НОВЫЕ ПОЛИИМИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА

Лазарева Ю.Н., Видякин М.Н.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Одним из актуальных направлений современной водородной энергетики является получение чистого водорода из традиционных источников водородсодержащих смесей, в частности, синтез-газа. Наиболее экономичным способом очистки водородсодержащего сырья является мембранная технология. Однако ее применение в настоящее время сдерживается отсутствием на рынке мембран и полимерных мембранных материалов, позволяющих достигать высокой степени очистки смесей H_2/CO в одну стадию. Таким образом, поиск новых высокоэффективных полимерных материалов для разделения синтез-газа является актуальным вопросом современной науки и технологии. Зависимость транспортных свойств полимеров от их химического строения служит основой для направленного поиска и синтеза новых полимеров мембранного назначения. Анализ Базы Данных ИНХС РАН [1] показал, что необходимые элементы химического дизайна таких полимеров могут быть найдены среди низкопроницаемых и высокоселективных полиимидов.

В качестве объектов исследования в настоящей работе были выбраны несколько групп новых структурно родственных полиимидов, имеющих общий диангидридный или диаминный фрагмент, в том числе сополиимиды регулярного строения, мембранные свойства которых до сих пор не были изучены. Для каждого исследуемого полиимида для ряда газов (H_2 , CO , CO_2 , CH_4) экспериментальным путем были определены коэффициенты проницаемости, диффузии, растворимости и селективности газоразделения при комнатной температуре. Полученные экспериментальные данные подтвердили предположения о влиянии отдельных фрагментов структуры полиимидов на их транспортные свойства. На основании анализа Базы Данных [1] и экспериментальных результатов были выбраны элементы дизайна химической структуры полиимидов, перспективные для дальнейшего улучшения селективных свойств полимерных мембран.

1. База Данных «Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров». Информрегистр РФ. 1998. № 3585.

**ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ 2D ПЛЕНОК ФУЛЛЕРЕНА C₆₀
СФОРМИРОВАННЫХ НА ВОДНОЙ ПОДЛОЖКЕ С РАЗЛИЧНОЙ
КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Левачева И.С.

МГУ им. М.В. Ломоносова

Одним из направлений использования фуллерена является создание на его основе разнообразных сенсорных систем и адсорбентов. Основой большинства таких систем является тонкая пленка модифицированного фуллерена, нанесенного на ту или иную подложку. Трудности в получении тонких пленок связаны с химическими свойствами фуллерена, определяющими его склонность к ассоциации. Адсорбция катионов различных металлов на поверхности глобулы C₆₀ может приводить к возникновению сил электростатического отталкивания между отдельными молекулами.

В работе изучено влияние электролитов растворенных в водной подложке, на которой были сформированы 2D пленки фуллерена. Свойства этих пленок были изучены методом Ленгмюра.

Обнаружено, что параметры изотерм двумерного давления 2D пленок фуллерена зависят от количества первоначально нанесенного вещества. При нанесении $8,3 \cdot 10^{-8}$ М, вероятно, в газообразной пленке образуются большее число агрегатов, чем в случае нанесения $5,6 \cdot 10^{-8}$ М. Это возможно вследствие различия времени испарения растворителя с поверхности водной субфазы при растекании нанесенного $1,4 \cdot 10^{-3}$ М раствора фуллерена.

При адсорбции катионов на поверхности глобул фуллерена происходит, вероятно, их гидрофилизация, что объясняет снижение значения π_{\max} . Увеличение дифильности молекулы фуллерена, вызванное адсорбцией катионов на ее поверхности, приводит к уменьшению агрегированности молекул в газообразной пленке и увеличению ее эффективной двумерной поверхностной активности и эффективного модуля упругости пленки. Изменение количества наносимого фуллерена от $5,6 \cdot 10^{-8}$ до $8,3 \cdot 10^{-8}$ М приводит к возрастанию значения A_0 с $54,5 \text{ \AA}^2/\text{мол}$ до $59,1 \text{ \AA}^2/\text{мол}$ для систем в отсутствие электролита. Увеличение значения A_0 происходит и для систем содержащих MnSO₄. Для случаев введения в субфазу ZnSO₄ и (NH₄)₂SO₄ наблюдаются более сложные зависимости, но общая закономерность увеличения значения A_0 сохраняется во всех системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 04-03-32633

ИЗУЧЕНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПАРА- И МЕТА-НИТРОЗОНИТРОБЕНЗОЛОВ

Логунов А.А., Зеленцов С.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

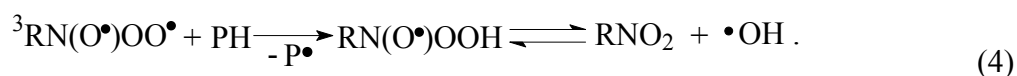
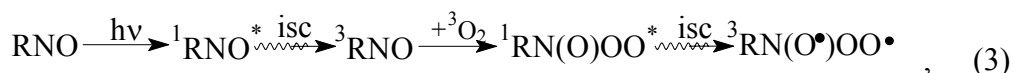
zelentsov@chem.unn.ru

Нами изучены реакции, протекающие при фотохимическом разложении изомерных нитрозонитро- и динитробензолов в присутствии молекулярного кислорода в неполярных средах. В спектрах *пара*- и *мета*-нитрозонитробензолов и динитробензолов, облученных различными дозами УФ излучения, обнаружены две изобестических точки, появляющиеся в различные временные интервалы. Последнее говорит о псевдо-двухкомпонентности изученных реакционных систем в этих временных интервалах и о протекании двух последовательных фотохимических реакций. Доказано, что молекулярный кислород фотохимически окисляет нитрозогруппы до нитрогрупп, причем скорость этого процесса примерно в 70 раз превосходит скорость фоторазложения нитрогрупп.

Предложены два возможных механизма фотоокисления нитрозонитробензолов. Первый из них связан с промежуточным образованием NO.



Ключевой стадией второго механизма является перенос атома водорода от молекулы среды к триплетному нитрозопероксиду.



Обе схемы предполагают активную роль реакционной среды. Определены выходы продуктов гидроксирования бензола при фотолизе нитрозонитро- и динитробензолов в бензоле, в присутствии кислорода. Выходы фенола возрастают с увеличением времени экспонирования и для нитрозонитробензолов ниже, чем для соответствующих динитробензолов.

Авторы благодарят программу "Университеты России" и РФФИ за финансовую поддержку.

АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СУКЦИНАТА НАТРИЯ

Магамедбеков Р.М., Хибиев Х.С., Хидиров Ш.Ш.

Дагестанский государственный университет, г. Махачкала

Методом стационарных потенциостатических поляризационных кривых на платиновом аноде изучены процессы электрохимического окисления анионов дикарбоновых кислот и выделения кислорода в водных растворах солей янтарной кислоты. На поляризационных кривых наблюдаются чётко выраженные три задержки тока при потенциалах: 1,2; 1,4; 1,7В, обусловленные процессами адсорбции различных форм хемосорбированного кислорода, и задержка тока при потенциале 1,9В, связанная с декарбоксилированием сукцинат-анионов.

Проведено качественное сравнение стационарных поляризационных кривых, полученных в водных растворах сукцината натрия с таковыми в растворах ацетата натрия в одинаковых условиях. В растворах сукцината натрия процесс декарбоксилирования начинается значительно раньше (1,9В), чем в растворах ацетата натрия (2,1 – 2,2В). Вместе с тем, токи окисления в растворах сукцината натрия во всей области изученных потенциалов на порядок выше, чем в растворах ацетата натрия.

Изучено влияние ингибирующей кислородную реакцию добавки роданида аммония на характер стационарных потенциостатических поляризационных кривых на платиновом аноде в растворах сукцината натрия. Как и в растворах солей монокарбоновых кислот, роданид аммония смещает потенциал кислородной реакции в анодную сторону и снижает токи, связанные с адсорбцией и выделением кислорода и декарбоксилирования.

Получены экспериментальные данные по влиянию концентраций соли янтарной кислоты, добавки роданида аммония на процессы адсорбции и выделения кислорода и разряда сукцинат-анионов. На основании этих данных показано существенное отличие анодных процессов, протекающих в растворах солей дикарбоновых кислот, по сравнению с монокарбоновыми.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ СЕРОСОДЕРЖАЩЕГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

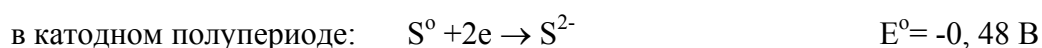
Мамырбекова А.К., Башова С.А., Башов А.

*Международный казахско-турецкий университет им. Х.А. Ясави,
Республика Казахстан*

Сера и ее соединения являются сырьем для химической и многих других отраслей промышленности. Изучение физико-химических свойств серы позволит объяснить поведение серы при разработке новых технологических процессов. Несмотря на большой теоретический и практический интерес, исследования электрохимических процессов с участием серы до настоящего времени находятся в стадии развития. Электрохимическое поведение серы при поляризации переменным током практически не исследовано.

Целью нашего исследования является изучение процессов, протекающих при поляризации серосодержащего электрода переменным током в растворе гидроксида калия. Изучено влияние основных параметров электролиза: плотности тока на серосодержащем и титановом электродах, концентрации и температуры электролита, продолжительности электролиза и частоты тока на электроокисление-восстановление серы.

На основе проведенных экспериментов установлено, что сера растворяется в основном с образованием сульфит- и сульфид-ионов по следующим реакциям:



Показано, что с ростом концентрации электролита более 3 моль/л и температуры выше 60 °С существенно меняется состав образовавшихся продуктов электролиза с формированием полисульфид- и тиосульфат-ионов. Вероятно, соотношение скоростей реакции в катодном и анодном полупериодах меняется и преимущественно протекает следующая реакция:



Таким образом, нами впервые изучено электрохимическое поведение серы при поляризации переменным током в щелочной среде. Результаты проведенного нами исследования позволяют расширить знания в области электролиза нестационарным током.

ТЕРМОДИНАМИКА УРАНИЛБОРАТА КАЛЬЦИЯ

Марочкина М.Н., Смирнова Н.Н.

НИИ химии ГОУ ВПО ННГУ им. Н.И. Лобачевского

Уранилбораты относятся к обширному классу неорганических соединений урана с общей формулой $A^k[UO_2An]_k \cdot nH_2O$, где A^k – одно-, двух-, трехвалентные металлы, An - BO_3^{3-} , SiO_3OH^{3-} , GeO_3OH^{3-} , PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , NbO_4^{3-} , имеющих большой научный и практический интерес. В связи с этим в данной работе впервые была определена энтальпия образования и изучена теплоемкость кристаллического уранилбората кальция. Экспериментальный термохимический материал получили с помощью модернизированного калориметра конструкции С.М. Скуратова и использовали для расчета стандартной энтальпии образования уранилбората кальция:

$$\Delta_f H^0(298, Ca(BUO_5)_2, к) = -4491.0 \pm 8.0 \text{ кДж/моль.}$$

В адиабатическом вакуумном калориметре БКТ-3 была изучена теплоемкость соединения в области 7 – 304 К, которая монотонно возрастает во всем изученном интервале температур, не проявляя видимых аномалий. Численным интегрированием зависимостей $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$ вычислили энтальпии нагревания и абсолютные энтропии изученного вещества. Функции Гиббса нагревания для каждой температуры вычисляли по уравнению Гиббса-Гельмгольца. Необходимые для этих расчетов данные по теплоемкости вещества в области ниже 7 К были получены экстраполяцией экспериментальной зависимости теплоемкости по уравнению Дебая.

По абсолютным энтропиям уранилбората кальция и соответствующих простых веществ вычислили стандартную энтропию образования при 298.15К изученного соединения:

$$\Delta_f S^0(298, Ca(BUO_5)_2, к) = -887.1 \pm 2.1 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

По этой величине и стандартной энтальпии образования рассчитали стандартную функцию Гиббса образования при 298.15 К уранилбората кальция:

$$\Delta_f G^0(298, Ca(BUO_5)_2, к) = -4226.5 \pm 8.5 \text{ кДж/моль.}$$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 01-03-32061, 02-03-32162) и Минпромнауки Российской Федерации.

КООРДИНАТНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ q -ДЕФОРМИРОВАННОГО ГАРМОНИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА

Мельдианов А.А., Еремин В.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

В последние годы в теоретической химии находит применение новая конструкция – квантовые группы, с помощью которых, например описывают колебательно-вращательные спектры двух- и многоатомных молекул [1]. Многие приложения квантовых групп связаны с деформацией стандартных коммутационных соотношений. Наиболее популярная модель в q -деформированной квантовой механике – гармонический осциллятор, который определяется посредством операторов рождения и уничтожения, удовлетворяющих обобщенному коммутационному соотношению:

$$aa^+ - qa^+a = 1,$$

где $q \in (0, 1)$ – параметр деформации. В литературе изучены алгебраические свойства данной модели, однако явное координатное представление для операторов a и a^+ найдено нами впервые. С использованием этого представления для гамильтониана

$$H = S\omega (aa^+ + a^+a)$$

найдена волновая функция основного (вакуумного) состояния, плотность вероятности которого при любых q имеет гауссову форму и совпадает с плотностью вероятности обычного гармонического осциллятора. Последовательным применением операторов рождения к вакуумному состоянию получены выражения для всех уровней энергии и волновых функций q -деформированного осциллятора. Зависимость энергии от квантового числа является нелинейной:

$$E_n = \omega ([n] + q^n/2),$$

где $[n] = 1 + q + \dots + q^{n-1}$. На этом основано применение модели в теории молекулярных спектров.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 03-03-32521).

1. Xie M., Hou X.-W., Ma Z.-Q. q -Deformed harmonic oscillators applied to the vibrational spectrum of methane // Chem. Phys. Lett. – 1996. – V. 262. – P. 1-7.
2. Macfarlane A.J. On q -analogues of the quantum harmonic oscillator and the quantum group $SU(2)_q$ // J. Phys. A: Math. Gen. – 1989. – V. 22. – P. 4581-4588.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛИТИЧЕСКОГО РАСПАДА КАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА В РАСТВОРАХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Мищенко О.Г.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Фотолитический распад карбонильных комплексов металлов детально исследован на примере гомолигандных производных элементов VI-VIII групп. Особый интерес представляют металлоорганические соединения, в координационной сфере которых находится лиганд с доступной кратной связью, поскольку на их основе возможно получение полимеров и сополимеров с уникальными характеристиками.

Фотолиз $\text{СтCr}(\text{CO})_3$, $\text{СбCr}(\text{CO})_3$ и $\text{ДФБCr}(\text{CO})_3$ (Ст – стирол, Сб – стильбен, ДФБ – дифенилбутадиен) в растворах углеводородов при облучении монохроматическим светом с $\lambda=313$ (366, 405, 435) нм сопровождается образованием СО.

Установлены зависимости квантового выхода накопления СО ($\varphi_{\text{СО}}$) от длины волны, интенсивности излучения, температуры и начальной концентрации исследуемых металлоорганических соединений, определены некоторые промежуточные и конечные продукты реакции. На основании полученных экспериментальных данных предложена вероятная схема фотолиза карбонильных комплексов хрома, включающая в качестве первичной фотохимической реакции распад возбужденной молекулы карбонильного комплекса с отрывом СО-лиганда, а в качестве вторичной – реакцию образовавшегося координационноненасыщенного фрагмента с исходной молекулой металлоорганического соединения.

1. Введение в фотохимию органических соединений. Под ред. проф. Г. О. Беккера и проф. А. В. Ельцова. Пер. с нем. Л., «Химия», 1976.
2. Дж. Барлтруп, Дж. Койл, Возбужденные состояния в органической химии. Под ред. д-ра хим. наук М. Г. Кузьмина. Пер. с англ. М., изд-во «Мир», 1978.
3. Дж. Калверт, Дж. Питтс, Фотохимия. Под ред. д-ра физ.-мат. наук Р. Ф. Васильева. Пер. с англ. М., изд-во «Мир», 1968.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ КАДМИЯ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ЯЧЕЙКИ

Москвичев А.А., Козина О.Л.

Нижегородский государственный технический университет

Кадмиевые электроды широко используются в щелочных Ni – Cd аккумуляторах. Для повышения электрических характеристик пористых электродов необходимо знание механизма процессов, протекающих в ограниченном объеме электролита. В этом случае затрудняются диффузионные процессы, приводящие к значительным изменениям концентрации у поверхности частиц активного вещества.

Для моделирования таких условий нами была разработана специальная тонкослойная ячейка. Ограниченный объем электролита и диффузионные затруднения создавались с помощью высокопористого сепаратора и гидратцеллюлозной пленки. Концентрация и коэффициент диффузии определялись по зависимости переходного времени от обратной плотности тока [1].

Таблица. Концентрация гидроксокомплексов кадмия в растворах NaOH

C_{NaOH} , моль/л	2	4	8	10	15
$C \cdot 10^3$, моль/л	0,42	0,81	0,87	1,2	1

Расчетный коэффициент диффузии составил $D=(0,6 \div 0,8) \cdot 10^{-6}$ см²/сек и характерен для кадмат ионов [2]. Полученные значения концентрации оказались в 6÷7 раз больше равновесных, что может быть объяснено образованием пересыщенного кадматного раствора. Дальнейшее разложение этого раствора приводит к образованию гидроксида кадмия на поверхности электрода с последующей пассивацией его поверхности. Стехиометрический коэффициент OH^- участвующих в образовании кадматного комплекса составил 4.

1. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М., 1974, с.551.
2. Обьедков Ю.И. Изучение катодного процесса в системе Cd/Cd(OH)₂/KOH. – Автореферат дисс. канд. техн. Наук - Саратов, 1976, с.24.

РАСЧЕТ ДИСПЕРСИИ ДАВЛЕНИЯ ПАРА И ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМЕ Si (крис.)–SiCl₄

Непопалова И.В., Русин А.Д., Кузьменко Н.Е.

МГУ им. М.В. Ломоносова

Измерение зависимости давления пара от температуры даёт ценную информацию о термодинамических свойствах пара, особенно в системах при высоких температурах, когда имеют место сложные равновесия между составными частями пара и конденсированной фазой (Si(крис.)–SiCl₄). Одним из методов обработки экспериментальных данных зависимости P(T) (P_{exp}) является расчет давления пара (P_{calc}) в каждой температурной точке (i) и дисперсии давления на основе вектора энтальпии образования [1]

$$s^2 = \sum_{i=1}^{i=n} (P_{exp} - P_{calc})_i .$$

Целью работы являлось определение двумерных сечений поверхности s^2 и зависимости состава пара в системе Si(крис.)–SiCl₄ от энтальпии образования ее составных частей, исследование степень изменения состав пара при варьировании энтальпий образования компонентов пара (SiCl, SiCl₂, SiCl₃).

Двумерное сечение поверхности s^2 представляет собой функцию с двумя асимптотами при $\Delta_f H \rightarrow \pm\infty$. Между этими асимптотами возможен минимум. Расчет состава пара показал, что при увеличении энтальпии образования каждого продукта, его концентрация в паре стремится к нулю. При этом величина расчетного давления все меньше зависит от $\Delta_f H$, а s^2 также к определенному пределу. При уменьшении энтальпии образования концентрация соответствующего продукта возрастает и приближается к определенному пределу.

Имеется некоторое различие между рассчитанными значениями энтальпиями образования SiCl, SiCl₃ от справочных данных и результатов предыдущих, которое требуют отдельного детального анализа.

1. Русин А.Д., Яковлев О.П. Вестник Московского университета, серия химическая, 1973, т. 14, №5, с. 541.
2. Schafer H., Nickl J. Z. anorg. allg. Chemie. 1953, Bd. 274, p. 250.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКЕТОНОВ НИЗКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

Никищенкова Л.В., Смирнова Н.Н., Быкова Т.А., Кулагина Т.Г.

НИИ химии ГОУ ВПО ННГУ им. Лобачевского

Изучение термодинамических свойств поликетон α нов, относительно новых и перспективных с точки зрения практического применения сополимеров монооксида углерода с непредельными углеводородами, является в настоящее время важной задачей. Ранее [1,2] были исследованы высокомолекулярные сополимеры монооксида углерода с этиленом и пропиленом. В настоящей работе с целью выявления закономерностей влияния молекулярной массы сополимеров на их термодинамические свойства впервые методами адиабатической вакуумной и динамической калориметрии изучены температурные зависимости теплоемкости $C_p^{\circ} = f(T)$ низкомолекулярных сополимеров монооксида углерода с этиленом в области 10 – 530 К и пропиленом в области 6 – 350 К, выявлены и охарактеризованы физические превращения исследуемых сополимеров, происходящие в указанной области температуры.

На основе экспериментальных значений C_p° были рассчитаны численные значения нулевой энтропии сополимеров и термодинамические функции $C_p^{\circ}(T)$, $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, $S^{\circ}(T)$, $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$; измерена энергия сгорания и вычислены стандартные термодинамические характеристики реакции образования сополимеров при 298.15 К, а также определены термодинамические характеристики процессов синтеза ($\Delta_{\text{сop}}H^{\circ}$, $\Delta_{\text{сop}}S^{\circ}$, $\Delta_{\text{сop}}G^{\circ}$) низкомолекулярных сополимеров монооксида углерода с этиленом и пропиленом при $p = 101.325$ кПа.

Полученные данные свидетельствуют о расхождении кривых теплоемкости сополимеров монооксида углерода с этиленом и пропиленом, имеющих различную молекулярную массу, и наличии заметного влияния молекулярной массы на термодинамические свойства поликетон α нов.

Работа выполнена при финансовой поддержке КЦФЕ (код проекта А04-2.11-1166).

1. Лебедев Б.В., Жогова К.Б., Денисова Я.В., Белов Г.П., Голодков О.Н. Изв. Академии наук. Сер. хим. 1998. № 2. 284.
2. Лебедев Б.В., Цветкова Л.Я., Смирнова Н.Н., Белов Г.П., Голодков О.В. Курский Ю.А. Изв. Академии наук. Сер. хим. 1999. № 8. 1527.

**СИНТЕЗ ФАЗ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ
ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ ФУЛЛЕРИТА C₆₀**

Никулин М.М.¹, Скокан Е.В.¹, Давыдов В.А.², Архангельский И.В.¹,
Сенявин В.М.¹, Рахманина А.В.², Человская Н.В.¹, Агафонов В.Н.³

¹*МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,*

²*Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, г. Троицк,*

³*Университет им. Ф. Рабле, г. Тур, Франция*

К настоящему времени образование полимерных фаз действием высоких давлений и температур на образцы ГЦК фазы фуллерита C₆₀ изучено достаточно полно. Определены структура, свойства и условия образования полимерных модификаций. Синтез фаз высокого давления осуществлялся с использованием в качестве исходного состояния метастабильной гексагональной (ГПУ) модификации фуллерита C₆₀. Использование иной молекулярной упаковки исходной фазы позволяет предположить изменение механизма полимеризации получение других типов полимерных фаз. Полимерные фазы были получены в камерах высокого давления типа «тороид» в условиях квазигидростатического и гидростатического сжатия в широком интервале давлений (1,2-5,5 ГПа) и температур (100-600С). Образцы были охарактеризованы методами РФА, ИК - спектроскопии и ДСК. Показано, что состав образовавшихся фаз фуллерита отличны от полимерных фаз, полученных термобарической обработкой стабильной ГЦК фазы при тех же значениях давления и температуры.

Данные РФА выявили различие в образцах, полученных в условиях квазигидростатического и гидростатического сжатия. Было показано, что в случае квазигидростатического сжатия процессу полимеризации предшествует фазовый переход ГПУ в ГЦК фазу. Поэтому образцы ГПУ фазы подвергались только гидростатическому воздействию. В качестве передающей среды был выбран петролейный эфир.

Образец, полученный при 170С, не изменил свою ГПУ структуру, но его параметры уменьшились и составили: a=0,9894 нм и c=1,6147 нм против 1,002 нм и 1,638 нм для исходной ГПУ фазы, соответственно. ИК - спектр этого образца оказался близок к спектру димерной фазы, полученный термобарической обработкой ГЦК фазы фуллерита. Методом ДСК было установлено наличие процесса деполимеризации с максимумом при температуре 190С. Эти результаты позволяют однозначно говорить об образовании димерной фазы с ГПУ структурой.

Установлено, что деполимеризация полученных фаз высокого давления представляет собой кинетически заторможенный процесс, и при скорости нагрева 10 К/мин процесс деполимеризации не протекает полностью вплоть до 550С. Продукт деполимеризации содержит исходную ГПУ фазу.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ Cu-Zn-СПЛАВОВ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

Нурдиллаева Р.Н.

*Международный казахско-турецкий университет им. Х.А. Ясави,
Республика Казахстан*

В настоящее время электролиз с применением переменного тока привлек внимание широкого круга исследователей в области теоретической и прикладной электрохимии, в связи с изысканием условий, обеспечивающих интенсификацию электрохимических процессов.

Известные литературные данные [1] свидетельствуют о том, что Cu-Zn- сплавы подвергаются пассивации при поляризации постоянным током в нейтральных и щелочных средах. В водных растворах хлоридов натрия и аммония ионизация латуни осложняется образованием поверхностных оксидов, так как присутствие кислорода подавляет процессы селективного и равномерного растворения вследствие пассивации. В этой связи, представляет определенный интерес изучение процесса растворения Cu-Zn-сплава (латуни) при поляризации переменным током.

Нами изучен процесс растворения латуни при поляризации переменным током частотой 50 Гц в растворе хлорида натрия. Исследовано влияние плотности тока, концентрации электролита, температуры раствора, продолжительности электролиза, частоты переменного тока на выход по току (ВТ) растворения исследуемого электрода. Результаты экспериментов показали, что в оптимальных условиях при поляризации латуни переменным током в растворе хлорида натрия наблюдается довольно интенсивное её растворение с образованием ионов меди(I) и цинка (II) с выходом по току 96,9%.

Установлено, что при поляризации переменным током устраняется процесс пассивации латунного электрода, и скорость растворения значительно возрастает, что обусловлено усилением активации поверхности сплава в результате разрушения поверхностного оксидного слоя, происходящего периодически, в катодном полупериоде переменного тока.

1. М.В.Рылкина, Ю.Г.Селезнева, С.М.Решетников. Анодное поведение Cu-Zn-сплавов в перхлоратных средах.// Защита металлов, 2000, Т.36, №5, С.494-500.

КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТЕЛЛУРАТ – ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Нуршимов А.К., Рахымжанова П., Бейбитова А., Башов А.

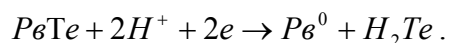
Международный казахско-турецкий университет им. Х.А. Ясави,

Кентауский институт, Республика Казахстан

Основные представители халькогенов - селен и теллур - находят широкое применение в полупроводниковой технике, поэтому изучение их электрохимического поведения с целью получения чистых элементов, представляет теоретический и практический интерес.

Нами исследовано влияние материала электрода на катодное поведение теллура-иона в сернокислых растворах. Результаты опытов показали, что волна шестивалентного теллура наблюдается только на свинцовом электроде. На поляризационной кривой фиксируется две волны, первая из которых присутствует и на поляризационной кривой фона, и соответствует восстановлению сульфата свинца, образующегося в момент погружения свинцового электрода в сернокислый раствор. Вторая волна появляется в области потенциалов $-0,6 \div -0,7$ В и, по нашим данным соответствует процессам, связанным с восстановлением шестивалентного теллура.

Тот факт, что восстановление теллура-ионов происходит только на свинцовом электроде, по видимому, объясняется следующим образом. После первого максимума тока при потенциалах $-0,4 \div -0,6$ В поверхность электрода представляет собой элементарный свежеобразованный свинец. При этом поверхность электрода заряжена положительно, т.к. потенциал нулевого заряда находится в области $-0,6 \div -0,7$ В. Таким образом, создаются благоприятные условия для адсорбции теллура-иона на положительно заряженной поверхности катода и протекания химического восстановления шестивалентного теллура элементарным свинцом с образованием халькогенидов свинца, который далее подвергается катодному разложению:



Сравнение полученных данных с электрохимическим поведением свинцового электрода, покрытого пленкой теллуридов свинца в сернокислом растворе, подтверждает предложенный нами механизм восстановления теллура (VI).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОРАСТВОРЕНИЯ СЕРА-ЭЛЕКТРОДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Омарова А.К., Баешова С.А., Баешов А.

Международный казахско-турецкий университет им. Х.А. Ясави

Сера – диамагнитный элемент, типичный неметалл, очень плохой проводник тока. Однако обзор литературных данных и анализ результатов исследования электродных процессов с участием серы и ее соединений показал, что в порошковом состоянии, и они обладают электрохимической активностью [1].

Ранее было изучено электрохимическое поведение порошковой серы при катодной и анодной поляризации на твердых электродах только при непосредственном контакте с поверхностью токосборника.

Целью данной работы является исследование электрохимического поведения элементарной серы с использованием специально разработанного нами под руководством д.х.н., профессора А.Баешова, не имеющего аналогов компактного электропроводного сера-электрода.

Изучены особенности электрохимического поведения сера-электрода и зависимость выхода по току продуктов электролиза от различных факторов: плотности тока, концентрации электролита, температуры раствора и продолжительности электролиза при поляризации постоянным током в щелочных, кислых и нейтральных растворах.

Эксперименты проводили в стеклянном электролизере, с разделением электродных пространств катионитовой мембраной МК-40 в водных растворах. В качестве рабочего электрода используется сера-электрод, специального состава, вспомогательным электродом служил графитовый стержень. После электролиза определяли качественный и количественный состав исследуемого раствора.

Таким образом, нами впервые изучено электрохимическое поведение элементарной серы в водных растворах с применением компактного неметаллического сера - электрода и установлено, что сера обладает хорошей электрохимической активностью и растворяется с высокими выходами по току образования продуктов электролиза.

1. Баешов А., Жданов С. и др. Электрохимия серы и ее соединений. Алматы, 1977, с.160.

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ЦИНКА НА ПОВЕРХНОСТИ ТЕФЛОНА И ФАКТОРЫ НА НЕЕ ВЛИЯЮЩИЕ

Паутова И.Н.

Алтайский государственный университет, г. Барнаул

При определении низких содержаний компонентов в растворе значимой становится величина их адсорбции на стенках посуды, применяемой в анализе. Для определения содержания ионов в пробе на уровне 10^{-7} моль/л и менее широко используют метод инверсионной вольтамперометрии (ИВА). Именно для этого метода изменение концентрации определяемых элементов вследствие адсорбционно-десорбционных процессов является значимой величиной.

Целью данной работы явилось изучение адсорбции ионов цинка на поверхности политетрафторэтилена (тефлона), который в ряде монографий рекомендуется в качестве материала ячейки в ИВА. Выбор ионов цинка обусловлен их высокой адсорбционной способностью на поверхности тефлона. Адсорбент использовался в виде гладких колечек площадью 0.95 см^2 каждое, чтобы имитировать поверхность электрохимической ячейки.

Показано, что равновесное значение адсорбции ионов цинка на поверхности тефлона устанавливается в течение получаса, при этом аналитический сигнал уменьшается практически вдвое. Увеличение концентрации фонового электролита приводит к уменьшению величины адсорбции ионов цинка. При использовании фоновых электролитов с различной природой катиона, было обнаружено, что адсорбция определяемых ионов имела минимальное значение в растворе NaCl и максимальное в растворе KCl, что не согласуется с теоретическими закономерностями. В ходе работы определены области pH, в которых адсорбция цинка сведена к минимуму и к максимуму. Таким образом, варьируя состав раствора, можно существенно изменять адсорбционные характеристики ионов цинка на поверхности тефлона. Результаты данной работы могут найти практическое применение при выборе условий хранения и проведения анализа объектов различной природы на содержание микропримесей цинка при использовании тефлоновой посуды.

КАТОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИЛИЦИДОВ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА В КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Поврозник В.С., Шеин А.Б.

Пермский государственный университет

Интерметаллические и металлоподобные соединения различного состава оказываются перспективными при поиске новых электродных материалов, обладающих высокой коррозионной стойкостью и низким перенапряжением водорода. Вместе с тем, в литературе практически полностью отсутствуют систематические данные о поведении силицидов в растворах кислот.

Цель данной работы – исследовать процесс катодного выделения водорода на силицидах металлов подгруппы железа и составляющих их компонентах в сернокислом электролите и влияние ряда галогенид-ионов различной концентрации на этот процесс. Исследуемыми материалами служили силициды металлов подгруппы железа (FeSi, CoSi, NiSi) и составляющие их компоненты (Fe, Co, Ni, Si с чистотой 99.99 масс.%). Электрохимические исследования реакции выделения водорода (р.в.в.) были проведены на потенциостате ПИ-50-1 с использованием метода поляризационных кривых.

Полученные результаты указывают на то, что в случае силицидов практически всегда по степени торможения катодного процесса галогенид-ионы образуют ряд: $Cl^- < Br^- < I^-$. Однако, на силицидах они не вызывают такого резкого торможения р.в.в. как на чистых металлах, что связано с влиянием галоидных ионов в основном на атомы металла в подрешетке силицида. Показано, что присутствие галоидных ионов вызывает смещение Ψ' -потенциала в отрицательную сторону, увеличение скорости стадии разряда и усиление контроля катодной реакции по стадии рекомбинации.

Установлено, что на атомах металлов в соединении реакция выделения водорода облегчается по сравнению с атомами этого же металла в своей собственной фазе, что подтверждается уменьшением порядков катодной реакции для моносилицидов металлов подгруппы железа по сравнению с величинами для чистых металлов.

**РАСЧЕТ ИЗОТЕРМ БИНАРНОЙ АДСОРБЦИИ НА ЦЕОЛИТАХ НА
ОСНОВЕ ТЕОРИИ ИДЕАЛЬНЫХ АДСОРБЦИОННЫХ РАСТВОРОВ
(НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ “N₂ - O₂ - ЦЕОЛИТ NaX”)**

Предтеченская Д.М.

МГУ им. М.В. Ломоносова

При математическом моделировании процессов разделения бинарных газовых смесей возникает проблема расчета совместных изотерм адсорбции в подобных газовых системах. На данный момент расчет бинарных изотерм адсорбции, исходя из основных положений термодинамики, невозможен. Бинарные изотермы газов получают в времязатратных и сложных экспериментах. Основным преимуществом теории идеальных растворов является то, что данные по бинарным изотермам можно получить непосредственно из данных индивидуальных изотерм адсорбции газов.

На основе теории идеальных адсорбционных растворов (ИАР) проведен анализ экспериментальных данных по совместной адсорбции азот-кислородной газовой смеси на цеолите NaX. Экспериментальные данные по равновесной бинарной адсорбции азот-кислородной смеси на цеолите NaX, полученные авторами [1] были сгруппированы в три массива, отнесенные к соответствующим температурам 253.2К, 272.8К и 303К. При каждой температуре авторы [1] измерили изотермы адсорбции чистых компонентов в интервале давлений 0-6.3 МПа.

В данной работе проведено сравнение рассчитанных методом ИАР значений адсорбции при условиях, аналогичных условиям измерений работы [1]. Показано, что применение теории ИАР к описанию микропористых систем в отдельных случаях вполне допустимо. Более того, комбинируя теорию ИАР и изотермы, выведенные в рамках теории стехиометрической адсорбции, можно получить удобный вычислительный метод моделирования многокомпонентной адсорбции, базирующийся на экспериментальных изотермах индивидуальных адсорбтивов [2].

1. Горбунов М.Б., Архаров А.М., Горбунова Н.А., Калининкова И.А., Серпинский В.В. Деп. ВИНТИ, М., 1984, № 1600 – 84.
2. Хейфец Л.И., Предтеченская Д.М., ЖФХ, 2005, в печати.

ВЛИЯНИЕ ЦЕМЕНТИТНОЙ ФАЗЫ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ НА ИХ АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ В ЩАВЕЛЕВОКИСЛОЙ СРЕДЕ

Путилина М.С., Беспалова И.В.

Липецкий государственный технический университет

Щавелевую кислоту применяют в качестве реактива травления в металлографии и коррозионных исследованиях, а также в роли очищающего агента резервуаров хранения радиоактивных отходов. Однако механизм протекающего при этом процесса анодного растворения, который сопровождается пассивацией сплавов, до конца не изучен. Опубликованные ранее результаты не учитывают влияние углеродсодержащей фазы цементита и ее формы на электрохимическое поведение сплавов в щавелевокислой среде, исследование которого и представляет цель данной работы.

Исследования проводили в трехэлектродной ячейке в растворе щавелевой кислоты и оксалата калия состава 0.1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0.1 М $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (рН 3.5) с платиновым противoeлектродом и хлорсеребряным электродом сравнения с привлечением методов вольтамперо-, хроноамперо-, хронопотенциометрии и количественной металлографии. Объектами исследования служили: армко-железо с чистой ферритной структурой, углеродистые стали У8 (перлитная структура) и У12 (заэвтектоидная феррито-цементитная структура).

Установлено, что вольтамперные кривые (2 мВ/с) содержат максимум анодного тока (I_{max1}) при потенциале $E_{\text{max1}} = -0.3$ В, наблюдаемый на всех сплавах. Кроме того, на кривых сталей У8 и У12 имеется второй максимум тока, наблюдаемый при потенциалах $E_{\text{max2}} = -0.03 \div 0.07$ В. Показано, что природа первого максимума одинакова на всех изученных сплавах. Выявлено, что с добавлением ионов Fe^{2+} в раствор I_{max1} падает с ростом концентрации Fe^{2+} -ионов. Можно полагать, что одной из стадий анодного растворения фазы феррита является: $\text{FeOH}_{\text{адс}} + 0,5\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+ = 0,5\text{FeHC}_2\text{O}_4_{\text{адс}} + 0,5\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}$, в результате протекания которой продуктом выступают наряду с пассивирующим слоем Fe^{2+} -ионы. Высказано предположение, что процесс окисления фазы цементита выражается уравнением: $\text{Fe}_3\text{C} - 6\text{e} = 3\text{Fe}^{2+} + \text{C}$.

Можно заключить, что пассивация железоуглеродистых сплавов в щавелевокислой среде протекает в два этапа: при потенциалах, меньших E_{max2} , осуществляется пассивация феррита, а при потенциалах, положительнее E_{max2} , окисляется цементитная составляющая металлографической структуры.

МОДЕЛЬ АДсорбции ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ КОНЕЧНОЙ ДЛИНЫ

Рим А.В.

Московская государственная академия тонкой химической технологии

им М.В. Ломоносова

Наиболее известные теории адсорбции полимеров на твердых поверхностях относятся к адсорбции бесконечно длинных цепных молекул. Однако, олигомеры имеют свои специфические особенности, отличающие их от полимеров. Поэтому эти модели мало пригодны для изучения адсорбции олигомеров из-за равной реакционной способности мест вдоль длины цепи, конформации гауссового клубка, исключенного объема цепей.

Таким образом, предлагаемая модель адсорбции цепных молекул отличается от описанных в литературе моделей следующим: 1) рассматривается последовательность процессов (“собственно” адсорбция, реакция на поверхности); 2) число непрореагировавших центров поверхности не соответствует числу реакционно-способных центров; 3) использовалась неравноценность мест олигомерной цепной молекулы.

При адсорбции центры поверхности делятся на два типа: 1) активные, то есть способные к дальнейшей адсорбции; 2) неактивные, то есть не способные к адсорбции. Такое деление активных центров поверхности проводится как при адсорбции низкомолекулярных соединений, так и при адсорбции цепных молекул.

Для описания равновесной адсорбции низкомолекулярных соединений наиболее употребительно уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра [1,2], которая подразумевает обязательное выполнение двух условий: 1) на одном активном центре поверхности адсорбируется одна молекула; 2) все непрореагировавшие центры поверхности активны в реакции. При адсорбции цепных молекул нарушаются оба этих условия: 1) цепная молекула является многоцентровой системой и может адсорбироваться многими центрами; 2) существуют недоступные для адсорбции непрореагировавшие центры поверхности. Поэтому применение изотермы адсорбции Ленгмюра вряд ли может дать описание наблюдаемых экспериментальных зависимостей по адсорбции цепных молекул, что известно в литературе. При адсорбции цепных молекул неактивные центры делятся на несколько типов: 1) центры, прореагировавшие с молекулами; 2) непрореагировавшие центры, и недоступные для адсорбции других молекул; 3) центры, находящаяся между адсорбированными молекулами; их число меньше минимально необходимого для удержания молекулы на поверхности.

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ БИЯДЕРНЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) И НИКЕЛЯ(II) ($[M_2L]Cl_2$) В ВОДНОЙ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Рознятовская Н.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова

В настоящей работе методом классической полярографии на ртутном электроде обнаружены эффекты электрокатализа восстановления перекиси водорода в водной среде (рН 6.0) в присутствии комплекса $[Ni_2L]Cl_2$ и ингибирования в присутствии $[Cu_2L]Cl_2$. Для объяснения этих эффектов нами были изучено электровосстановление $[Cu_2L]Cl_2$ и $[Ni_2L]Cl_2$ на ртутном электроде в среде ацетатного буферного раствора (рН 6.0). Обнаружено, что восстановление $[Cu_2L]Cl_2$ является диффузионно-контролируемым рН –зависимым процессом с переносом четырех электронов, которому соответствует одна полярографическая волна. Восстановление $[Ni_2L]Cl_2$ осложнено сильной адсорбцией реагента на поверхности электрода. Ранее электровосстановление $[Cu_2L]Cl_2$ изучали только в органических растворителях, в которых реализуются последовательные одноэлектронные реакции. Причины столь существенного влияния растворителя на разность редокспотенциалов последовательных переходов представляют самостоятельный интерес. С целью их выявления нами были проведены эксперименты по восстановлению $[Cu_2L]Cl_2$ в смешанных средах (вода-ацетонитрил) на платиновом электроде (методом ЦВА) и ртутном электроде (классическая полярография). Полученные данные свидетельствуют о зависимости числа электронов, переносимых в области первой волны восстановления $[Cu_2L]Cl_2$ от содержания воды. Они позволяют сформулировать постановку последующего модельного исследования молекулярной природы необычного эффекта.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 05-03-3238/а и Совета Президента РФ по грантам для ведущих научных школ, грант НШ-2089.2003.3

НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ВОЗБУЖДЕННЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЫ O₂

Румненко Н.Д., Адамсон С.О.

МГУ им. М.В. Ломоносова

Проведено численное моделирование возбужденных нестационарных (резонансных) колебательно-вращательных состояний, возникающих в системе трех нижних ³Π_u электронных состояний молекулы O₂. Необходимые для расчета потенциальные кривые и матричные элементы неадиабатического связывания были вычислены методом КВ НИК [1]. Полученные данные находятся в хорошем соответствии с результатами предыдущих расчетов [2,3]. Расчет нестационарных колебательно-вращательных состояний проводился методом внешнего комплексного масштабирования.

Показано, что в исследуемой молекулярной системе нестационарные электронно-колебательно-вращательные состояния локализованы вблизи областей псевдопересечения потенциальных кривых (~85000 см⁻¹, 10.5 эВ). Хорошую оценку свойств этих состояний можно получить в адиабатическом приближении без учета неадиабатического взаимодействия между электронными состояниями. Учет подобных взаимодействий лишь в некоторых случаях приводит к резкому изменению ширины резонансных состояний. Найдено, что ширины исследованных резонансных состояний слабо зависят от амплитуды функций неадиабатического связывания.

Авторы благодарят Российский Фонд Фундаментальных Исследований (РФФИ) за поддержку работы (проект №03-03-3285а).

1. MOLPRO a package of ab initio programs designed by H.-J.Werner and P.J.Knowles, version 2000. 5.
2. R.J.Buenker, S.D.Peyerimhoff. // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 34. P. 225.
3. B.R.Lewis, S.T.Gibson and J.P.England. // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. P. 3286.

ПОНИЖЕНИЕ РАЗМЕРНОСТИ В КВАНТОВОЙ ДИНАМИЧЕСКОЙ ЗАДАЧЕ

Рябинкин И.Г., Новаковская Ю.В., Степанов Н.Ф

МГУ им. М.В. Ломоносова

Решение задачи об эволюции квантовой системы во времени наталкивается на непреодолимые трудности, обусловленные очень быстрым возрастанием вычислительных затрат с увеличением числа степеней свободы системы. В то же время представление о *пути реакции*, активно используемое химиками, подчеркивает тот факт, что траектории большей части систем статистического ансамбля, описывающего реакцию, проходят в пределах относительно небольшого участка конфигурационного пространства, т.е. в окрестности многообразия малой размерности.

Впервые гамильтониан реакционного пути был введен в работе Миллера, Ханди и Адамса, которые получили выражение отвечающей ему классической функции Гамильтона. В дальнейшем рядом авторов были построены квантовые гамильтонианы, соответствующие различным реакционным путям, в рамках различных модельных представлений о реакциях.

Нами построен эффективный одномерный гамильтониан для изучения фотодиссоциации трехатомной молекулы озона в возбужденных электронных состояниях. При этом приняты допущения о малости искажения реакционного пути в возбужденном состоянии по сравнению с путем в основном состоянии и о гармоническом характере поверхности потенциальной энергии вдоль направлений, перпендикулярных реакционному пути.

Особенности поведения молекулы озона в возбужденных электронных состояниях при фотодиссоциации потребовали перехода к адиабатическому представлению решений молекулярной задачи. Для исследования собственно квантовой динамической задачи был использован метод волновых пакетов.

Контроль общей надежности подхода осуществлен путем сравнения экспериментального отношения ветвления по синглетному и триплетному каналам диссоциации с рассчитанными теоретическими значениями.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований, Фонда Содействия Отечественной Науке и Министерства образования РФ в рамках проекта «Ведущие научные школы» НШ-1275.2003.3.

**ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ ИОНОВ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ
В N, N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ**

Светцова Е.В.¹, Сафонова Л.П.²

¹*Ивановский государственный химико-технологический университет,*

²*Институт химии растворов РАН*

Настоящая работа посвящена исследованию объемных эффектов при сольватации ионов тетраалкиламмония в N, N-диметилформамиде.

Парциальный мольный объем иона при бесконечном разбавлении \bar{V}^0 может быть показателем проявления стерических эффектов, создаваемых периферийными группами иона. В качестве объектов исследования в работе были использованы растворы солей бромидов тетраалкиламмония R₄NBr (Et, Pr, Bu, Hex, Hept, Oct) в N,N-диметилформамиде.

Плотность исследуемых растворов (концентрацией от 0,05 до 0,4 моль/кг) была определена на денситометре вибрационного типа «А.Раар» при 25°C .

Анализ различных экстраполяционных методов с целью нахождения стандартных термодинамических величин показал, что более точным выражением для описания концентрационной зависимости V_ϕ с использованием теории Дебая-Хюккеля.

$$V_\phi = \bar{V}_2^0 + A_V m^{1/2} + bm + qm^{3/2} \quad (1)$$

где V_ϕ - кажущийся мольный объем R₄NBr, b и q эмпирические константы, A_V теоретический предельный наклон для парциального мольного объема, вытекающий из теории Дебая-Хюккеля. На основании этого уравнения были рассчитаны парциальные мольные объемы электролитов при бесконечном разбавлении.

Значения V_i^0 ионов тетраалкиламмония были рассчитаны используя значение $V_i^0(\text{Br}^-) = 15.492 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Проведен анализ различных вкладов в предельный парциальный мольный объем крупных ионов тетраалкиламмония. Сделан вывод о частичном проникновении молекул растворителя в свободное пространство внутри больших ионов тетраалкиламмония.

Работа выполнена при поддержке Министерства Российской Федерации (грант № Е-02-5.0-309).

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА ОЗОНА В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

Семёнов С.Н., Ткаченко И.С.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

В работе исследуется динамика развития поверхностного барьерного разряда в газе. В современной литературе под таким разрядом полагают электрический разряд при высоком (от 0.1 до нескольких атмосфер) давлении, который происходит в условиях, когда газ находится над поверхностью диэлектрического слоя с расположенным на нем металлическим электродом. На другой стороне диэлектрика находится широкий электрод в виде металлической пластинки. Приложенное между электродами напряжение величиной несколько киловольт приводит к пробое и возникновению физико-химических процессов в низкотемпературной плазме данного разряда.

Для решения данной задачи использовалось 2.5 мерное приближение временного и пространственного развития разряда в самосогласовывающемся поле. Динамика поверхностного барьерного разряда описывалась дифференциальной системой уравнений неразрывности с учетом эмиссии электронов с поверхности катода, фотоионизации и ионизации молекул газа, размножения электронов, кинетики положительных и отрицательных ионов. Конфигурация электрического поля для области разряда и для диэлектрика определялась уравнением Пуассона. Для определения граничных условий был использован метод фиктивных зарядов.

Динамика моделирования приводилась в приближении локального равновесия. Результаты моделирования следующие:

Рассчитано пространственное и временное распределение заряженных частиц в разрядной области, распределение напряженности электрического поля вблизи проводящего электрода и диэлектрической поверхности. Сделан вывод о том, что пробой разрядного промежутка управляется фотопроцессами. С ростом плотности положительных ионов фотопроцессы замещаются ионной эмиссией. Ионная эмиссия приводит к формированию катодного слоя. Появление катодного слоя резко увеличивает ток, поддерживает развитие и распространение проводящего канала. Накопление заряда на поверхности диэлектрика прекращает разряд. Расчет энергии процесса и количества образовавшегося кислорода дает представление об производительности данного озонатора, которая составляет порядка 10 Вт/г, что хорошо согласуется с экспериментом.

СОРБЦИЯ РАДИОАКТИВНЫХ И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ДВУХКАЛЬЦИЕВЫМ СИЛИКАТОМ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Семенова И.А., Невраева К.И., Пашкеев И.Ю., Михайлов Г.Г.

Южно-Уральский государственный университет

Авторами были проведены исследования сорбционных свойств двухкальциевого силиката, являющегося основной минеральной составляющей феррохромового шлака, с целью определения возможности применения его в качестве сорбента радиоактивных и тяжелых металлов из водных растворов. Исследовалась сорбция церия (IV), стронция (II), меди (II) и железа (III) из водных растворов солей нитрата церия (IV), хлорида стронция (II), нитрата меди (II) и хлорида железа (III).

В результате исследований были определены следующие сорбционные характеристики двухкальциевого силиката:

1. Коэффициент распределения церия, меди и железа между сорбентом и водным раствором нитрата церия (IV), хлорида стронция (II), нитрата меди (II) и хлорида железа (III).

2. Степень извлечения церия, стронция, меди и железа из водных растворов нитрата церия (IV), хлорида стронция (II), нитрата меди (II) и хлорида железа (III).

3. Полная обменная емкость сорбента для ионов Ce^{4+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} .

4. Степень извлечения церия (IV), меди (II), железа (III) из отработанных в растворах нитрата церия (IV), нитрата меди (II), хлорида железа (III) образцов сорбента.

5. Установлена минимальная высота загрузки исследуемого материала в сорбционную колонку, при которой степень извлечения церия (IV) из водного раствора нитрата церия (IV) была максимальна.

В результате исследования был сделан вывод о возможности применения двухкальциевого силиката в качестве сорбента радиоактивных и тяжелых металлов из водных растворов, что актуально для любого промышленного предприятия. Кроме того, исследования позволили расширить знания о свойствах силикатов, в частности, об их сорбционной способности.

**ПЕРЕХОДНЫЕ СОСТОЯНИЯ РЕАКЦИЙ РАДИКАЛЬНОГО ОТРЫВА:
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ И
МОДЕЛИ ПЕРЕСЕКАЮЩИХСЯ ПАРАБОЛ Е.Т. ДЕНИСОВА**

Семесько Д.Г., Хурсан С.Л.

Башкирский государственный университет, г. Уфа

Проведено сравнение неэмпирических (квантово-химические расчеты) и эмпирических (модель пересекающихся парабол Е. Т. Денисова – МПП) результатов описания кинетики реакций отрыва Н-атомов свободными радикалами, в том числе сульфатным анион-радикалом (САР) от органических соединений различных классов. Константы скорости последней реакции в воде определены в лаборатории химической кинетики Института органической химии УНЦ РАН.

Сравнением с надежными экспериментальными данными выбран оптимальный метод расчета (B3LYP/ или B3PW91/6-311+G(d,p)), корректно воспроизводящий газофазные энергии активации в реакциях отрыва Н-атомов радикалами Н, НО, Ме, МеО, МеОО, NH₂. Показана удовлетворительная корреляция геометрических параметров реакционного центра и энергии активации, найденных с помощью эмпирического и теоретического методов.

Рассчитаны переходные состояния реакций САР с алифатическими углеводородами С₁ – С₄, хлорметанами Сl₁ – Сl₃, метанолом, диметилловым эфиром, ацетоном, ацетонитрилом, нитрометаном и диметилсульфоном; определены энергии активации реакции отрыва Н-атомов в газовой фазе.

Показано влияние растворителя на кинетику радикальных реакций САР. Влияние сольватации на энергию активации учтено двумя независимыми методами: с помощью континуальной модели СРСМ (COSMO), а также с использованием МПП (недостающие параметры для расчета энергии сольватации вычислены квантово-химически). Результаты расчета ΔE_{solv} обоими методами хорошо коррелируют друг с другом ($r = 0.97$).

Итогом работы явилось создание модельной системы, использующей экспериментальные данные и результаты эмпирических и квантово-химических расчетов. Комплексный подход позволяет количественно объяснить кинетические закономерности и эффект среды для радикальных реакций отрыва Н-атома.

ВЛИЯНИЕ МНОГОКРАТНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АКТИВНОГО УГЛЯ

Гладкова О.С., Соловьева Ю.В.¹

Институт угля и углекислоты СО РАН,

¹Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

Активные угли (АУ) применяются для извлечения самых разнообразных веществ из газовой среды и растворов. Адсорбционная способность данных материалов определяется структурой и химическими особенностями поверхности. Изменение параметров поверхности позволяет управлять адсорбционными свойствами, поэтому их модифицированию в настоящее время уделяется большое внимание.

В данной работе проведено сравнительное исследование адсорбционных свойств углеродных адсорбентов: промышленного АУ марки АГ-ОВ-1 (АО «Сорбент») и образцов экспериментального активного угля (ЭАУ), а также угля ЭАУ, модифицированного ϵ -капролактамом.

В качестве матрицы для ЭАУ использован природный каменный уголь марки Д (ш. Грамотеинская) Кузнецкого угольного бассейна, который был карбонизован, а затем активирован. Таким образом, были получены моно (ЭАУ-1М), дважды (ЭАУ-2М) и трижды (ЭАУ-3М) модифицированные образцы. Параметры пористой структуры полученных адсорбентов определены по адсорбции азота при 77 К (350⁰С). Сорбционные свойства для всех образцов исследованы с использованием экспресс-методик определения сорбционной емкости по бензолу и по йоду.

Проведенные исследования показали, что данный способ модифицирования является перспективным методом улучшения адсорбционных свойств активных углей. Модифицирование углеродной поверхности привело к увеличению общей поверхности и общего объема пор, объема микропор и удельной поверхности мезопор. Сорбционная активность, как по бензолу, так и по йоду полученных модифицированных образцов на уровне и даже выше промышленного угля марки АГ-ОВ-1, имеющего высокие адсорбционные характеристики. Увеличение кратности модифицирования приводит к возрастанию адсорбционных свойств и всех параметров пористой структуры.

НЕАДИАБАТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ МЕЖДУ ИОННО-ПАРНЫМИ СОСТОЯНИЯМИ ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ МОЛЕКУЛ ЙОДА

Сулейманов Ю.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова

Проведены теоретические исследования неадиабатических переходов при столкновении молекулы йода, возбужденной в ионно-парное (ИП) состояние $E0_g^+$, с молекулой йода в основном состоянии. Для исследования динамики столкновений использован известный полуклассический вариант теории возмущений первого порядка. Относительное движение сталкивающихся молекул и их вращение рассматриваются как классические степени свободы, колебания и электронное движение в молекулах - как квантовые. Поверхности потенциальной энергии (ППЭ) и матричные элементы взаимодействия (МЭДВ), необходимые для моделирования динамики столкновений, построены с помощью упрощенного варианта теории возмущений первого порядка на основе приближения двухатомных фрагментов в молекуле, причем межмолекулярное возмущение моделировалось через взаимодействие аниона и катиона йода с атомами Хе. Для учета многочастичных эффектов в формулы для ППЭ и МЭДВ введены поправки на дальнедействующее взаимодействие. Показано, что дипольный момент перехода между близлежащими ИП состояниями $E0_g^+$ и $D0_u^+$ дает такой же вклад в потенциал взаимодействия на больших расстояниях, как и постоянный дипольный момент той же величины и вносит прямой вклад в матричный элемент взаимодействия состояний. Теоретическая модель корректно воспроизводит резонансное распределение продуктов по колебательным уровням, полученное в эксперименте, однако абсолютные значения сечений завышены по сравнению с экспериментальными. Установлено, что резкое увеличение сечений при уменьшении разности энергий между начальным и конечным колебательными уровнями E и D состояния, соответственно, происходит в основном за счёт дальнедействующего взаимодействия.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТИОФЕНА В ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

Терехов А.А.

МГУ им. М.В. Ломоносова

Для создания молекулярных проводников перспективно использование в качестве исходных материалов проводящих полимеров на основе тиофена, пиррола, бензола, анилина, обладающих физико-химическими свойствами, позволяющими также применять их в химических сенсорах, топливных элементах, ионселективных электродах и в электрокатализе [1]. Такие полимеры характеризуются широкими значениями степени полимеризации, нерегулярной структурой и непредсказуемыми свойствами. Электрохимический метод синтеза в ионной жидкости [2] в качестве электролита позволяет контролировать стереорегулярность полимеров, их молекулярно-массовые характеристики и другие важные свойства.

Методами циклической вольтамперометрии и кулонометрии исследовано электрохимическое окисление тиофена в ионной жидкости — 1-метил-3-бутилимидазолий тетрафторборате. Измерения проводились в трехэлектродной ячейке, в качестве рабочего, вспомогательного и электрода сравнения использовали Pt.

Определен диапазон электрохимической стабильности ионной жидкости (-2,0—2,5 В) и потенциал начала окисления субстрата (1,1 В). Установлено что электрохимическое окисление тиофена является сложным многостадийным процессом, включающим окисление субстрата с образованием соответствующего катион-радикала.

Показан линейный характер зависимости плотности тока образования катион-радикала мономера от квадратного корня из скорости развертки потенциала, что служит доказательством обратимого характера [3] начальной стадии окисления.

Получены продукты окисления тиофена в режиме циклирования потенциала, а также при потенциалах 1,4 В, 1,7 В и 2,0 В. Рассчитано суммарное количество электронов, участвующих в окислении одного мономерного звена. Предложена схема механизма электрокаталитической полимеризации тиофена в ионной жидкости.

1. MacDiarmid A. G., *Synth. Met.*, 1997, Vol. 44, p. 27–34.
2. *Ionic Liquids in Synthesis*, Ed. by Wasserscheid P., Welton T., 2002 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
3. Байзер М. М., Лунд Х., *Органическая электрохимия*, М.: Химия, 1988, с. 99.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЕМКОСТИ БИСУЛЬФАТА ГРАФИТА

Тимохова О.А., Лешин В.С., Архангельский И.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Одними из наиболее перспективных соединений с практической точки зрения и интересных – с фундаментальной являются соединения внедрения графита (СВГ), интерес к которым вызван, прежде всего, особенностями строения СВГ – регулярной слоистой структурой, высокой анизотропией свойств, а также необычным характером связи внедренных веществ с графитовой матрицей.

В данной работе исследовалась температурная зависимость теплоемкости бисульфата графита (БГ) с различным содержанием внедренной серной кислоты. Образцы БГ синтезированы электрохимическим методом при анодной поляризации высокоориентированного графита в среде конц. серной кислоты ($I = 100$ мкА). Фазовый состав полученных образцов контролировали методом РФА. Теплоемкость бисульфата графита определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии в температурном интервале от -70 до 20 °С. Данные ограничения вызваны с одной стороны возможностями прибора, а с другой – устойчивостью и реакционной способностью соединений. В качестве стандарта для вычисления теплоемкости использовался образец высокочистого кристаллического сапфира. Эксперимент и расчет теплоемкости выполнялись согласно стандарту ASTM E 1269.

В нашей работе показано, что теплоемкость бисульфата графита в области низких температур выше аддитивной теплоемкости соответствующих количеств графита и твердой серной кислоты, а при температуре выше температуры плавления серной кислоты (~ 10 °С) его теплоемкость наоборот ниже аддитивной теплоемкости соответствующих количеств графита и жидкой серной кислоты. Полученные результаты указывают на особое состояние серной кислоты в графитовой матрице, которое обладает большей степенью свободы, чем серная кислота в кристаллическом состоянии, но меньшим, чем в жидком.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии были обнаружены низкотемпературные фазовые переходы первого рода, величина и температура которых зависит от количества внедренной серной кислоты.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ТВИНА-80 С БЫЧЬИМ СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ТОНКИХ ПЕННЫХ ПЛЕНОК

Филатова Л.Ю.

МГУ им. М.В. Ломоносова

Взаимодействие белков с неионогенными ПАВ. очень мало изучено, несмотря на широкое использование их смесей в пищевой, фармацевтической промышленности и в медицине.

Работа посвящена исследованию взаимодействия неионогенного ПАВ. Твина - 80 с бычьим сывороточным альбумином с использованием комплекса методов (тензиометрия, изучение условий образования устойчивых пенных пленок, И.К., У.Ф. - спектроскопия). Изучены три серии растворов с постоянной концентрацией белка $6 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$ и переменной концентрацией Твина-80.

Тензиометрическим методом определена критическая концентрация ассоциации (К.К.А.) - минимальная концентрация ПАВ., при которой в водной фазе начинается ассоциация модифицированных молекул белка. Введено понятие комплекса максимального насыщения (М.К.К.), определен его состав (на одну молекулу Б.С.А. приходится 10 молекул ПАВ.). Максимальная концентрация М.К.К. (С.м.к.к.) в водной фазе соответствует концентрации белка в бинарной смеси.

Методом У.Ф. – спектроскопии установлено, что после К.К.А. наблюдается появление новой фазы в трехкомпонентной системе вода – ПАВ. – белок.

Методом И.К. – спектроскопии показано, что комплекс образуется за счет водородных связей между аминокетильными боковыми цепями аминокислот, находящихся на поверхности белка, и карбонильным атомом кислорода эфирной группы Твина – 80 и что при этом не происходит изменение вторичной структуры Б.С.А.

Предложен механизм стабилизации пенных пленок бинарными смесями Твин -80 / Б.С.А.

Работа выполнена при финансовой поддержке Р.Ф.Ф.И. проект № 04 – 03 - 32633

СХЕМА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ АРМКО-ЖЕЛЕЗА В ЛИМОННОКИСЛОЙ СРЕДЕ

Филатова Я.Б.

Липецкий государственный технический университет

Широкое применение лимонной кислоты в различных отраслях производства приводит к необходимости создания эффективных средств защиты технологических сплавов на основе железа, используемых в процессе ее хранения, транспортировки, переработки и утилизации, для которых последняя является агрессивной средой. Теоретической предпосылкой для этого является изучение механизма электрохимического растворения железоуглеродистых сплавов в лимоннокислых растворах, осуществленное с помощью вольтамперометрического метода анализа. Исследования проводились на армко-железе в растворах лимонной кислоты ($5,5 < \text{pH} < 8$) с добавкой цитрата натрия и постоянной ионной силой, равной 0,48. Электрод выдерживали при потенциале $-0,8$ В относительно насыщенного хлорсеребряного электрода в течение 5 мин, а затем подвергали потенциодинамической анодной поляризации. Установлено, что с термодинамической точки зрения наименьшим потенциалом обладает реакция окисления металлического железа до Fe(II)- ионов с образованием цитратного комплекса $\text{FeC}_6\text{H}_6\text{O}_7$ при взаимодействии со средой. Вместе с тем, из четырех возможных форм существования лимонной кислоты в растворе наиболее вероятными участниками анодного процесса являются гидроцитрат-ионы $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}$, поскольку величина логарифма анодного тока в тафелевской области линейно зависит от логарифма концентрации данного иона для различных значений pH раствора, при этом порядок реакции по гидроцитрат-ионам равен близок к 1, а по H^+ -ионам – к 0. Значения угла наклона тафелевской прямой и коэффициента переноса, найденные из полулогарифмических зависимостей, составили 0,063 и 0,47 соответственно. На основании этого можно предложить следующую четырехстадийную схему анодного процесса растворения железа:

1. $\text{Fe}^0 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_{\text{адс}}^- + \text{H}^+$ - быстрая;
2. $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{адс}}^- + \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{FeC}_6\text{H}_6\text{O}_7^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}$ - лимитирующая;
3. $\text{FeC}_6\text{H}_6\text{O}_7^- \leftrightarrow \text{FeC}_6\text{H}_6\text{O}_7 + \text{e}$ - быстрая;
4. $\text{FeC}_6\text{H}_6\text{O}_7 \leftrightarrow \text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7^- + \text{H}^+$ - быстрая.

Электрохимические параметры, рассчитанные с учетом предложенной схемы (порядок реакции, тафелевский наклон и коэффициент переноса) находятся в хорошем согласии с найденными экспериментально.

СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ АНТРАХИНОНА И ФЛУОРЕНОНА С ЛКЦ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Фокина И.В., Ляшков В.М., Фионов А.В.

МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет

Одним из наиболее широко используемых методов изучения кислотно-основных свойств поверхности катализаторов на основе оксидов металлов является метод ЭПР парамагнитных комплексов молекул-зондов с льюисовскими кислотными центрами (ЛКЦ) поверхности оксидов. В связи с этим значительный интерес вызывает изучение механизма адсорбции молекул на поверхности оксидных катализаторов с последующим образованием парамагнитных комплексов.

В настоящей работе проведен квантово-химический расчет геометрических и магнитно-резонансных параметров комплексов 9-флуоренона и 9,10-антрахинона со щелочными металлами и протонами в растворах методом DFT. Получено хорошее соответствие с литературными данными, тем самым показано, что выбранный метод можно использовать для расчета комплексов, не описанных в литературе.

Парамагнитные комплексы 9-флуоренона и 9,10-антрахинона с ЛКЦ поверхности оксидов были смоделированы как комплексы соответствующих анион-радикалов с катионом $Al(OH)_2^+$.

При оптимизации геометрического строения комплексов без каких-либо начальных ограничений структуры комплексов получались плоскими, а константы сверхтонкого взаимодействия на атомах ^{27}Al значительно меньше, чем экспериментально наблюдаемые константы.

В связи с этим при моделировании были наложены стерические ограничения. Показано, что константы близкие к экспериментальным получаются, если комплексы имеют неплоскую структуру.

Таким образом, на основании проведенных расчетов была предложена структура парамагнитных комплексов молекул-зондов с ЛКЦ поверхности оксида алюминия, позволяющая удовлетворительно объяснить весь набор экспериментальных данных.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 05-03-33006) и программы «Университеты России» (грант ур.05.02.549).

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ФЛУОРЕНОНА-9

Францева А.Г., Минаев Б.Ф.

Черкасский государственный технологический университет

В последнее время соединения ароматического ряда класса флуоренонов используют для синтеза низкомолекулярных синтетических препаратов (флуренизид, амиксин и тилорон), стимулирующих образование в организме эндогенного интерферона. Составной частью этих лекарственных средств является флуоренон-9.

При исследовании спектров поглощения и люминесценции флуренизида [1] необходимо было произвести отнесение природы волновых функций возбужденных состояний. Для того чтобы такое отнесение было обосновано, нами был детально изучен электронный спектр поглощения флуоренона-9 на основе сравнения расчетных и экспериментальных данных [2].

Первый T_1 переход описывает локальное $n-\pi^*$ возбуждение карбонильной группы, имеющее самую низкую частоту поглощения и нулевую интенсивность. Переход $\Psi_{33} \rightarrow \Psi_{34}$ с верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) на нижнюю вакантную (НВМО) – первая характерная полоса поглощения флуоренона имеет малую, но ненулевую интенсивность. При этом ВЗМО не содержит вклада С=О группы, при отражении в плоскости yz ассиметрична. НВМО имеет большой вклад от кислорода и симметрична в плоскости yz , отсюда возникает перенос заряда, при чем вектор дипольного момента направлен вдоль оси y . Состояния $S_3 - S_5$ способствуют переходу с двойными вкладами. Переход $\Psi_{31} \rightarrow \Psi_{34}$ не меняет направление вектора дипольного момента и характеризуется большим вкладом на С=О группе. Без учета карбонильной группы происходит переход $\Psi_{33} \rightarrow \Psi_{36}$. В данном случае возбуждение ассиметрично и несет основной вклад в боковые кольца молекулы. Средняя абсолютная погрешность расчета составила 0,07эВ, что дает хорошее согласие с экспериментом. Квантово-химический расчет проводился полуэмпирическим методом в приближении AM1.

1. Петрух Л.И., Пронюк А.В., Мыхалык О.И. и др. XII Национальный конгресс по болезням органов дыхания – Москва, 11-15 ноября 2002.
2. Нурмухаметов Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений – М.: Химия, – 1971, – 216 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЕМКОСТИ ОДНОСТЕННЫХ НАНОТРУБОК

Харин А.А., Архангельский И.В., Тарасов Б.П.¹, Мурадян В.Е.¹

МГУ им. М.В. Ломоносова,

¹*Институт проблем химической физики РАН*

Электродуговым методом были получены одностенные углеродные нанотрубки (ОНТ). Синтез ОНТ проводили в аппарате ЭДИГ, сконструированном на базе ИПХФ РАН. Electroдами служили графитовые стержни, в одном по центру высверливался канал для последующего заполнения порошком 3 Co/Ni (анод). Испарение проводили в атмосфере гелия при давлении 500 Торр. Продукты электродугового испарения металл-графитового электрода конденсируются на боковых стенках охлаждаемой камеры (“пристеночная” сажа), вокруг катода (“воротниковая” сажа) и непосредственно на катоде (“депозит”). На дне реактора осажается “шлак”, не содержащий ОНТ. Целевым продуктом является воротниковая сажа, т.к. содержание в ней ОНТ является наиболее высоким.

Процедура очистки ОНТ включает в себя стадию выделения фуллеренов экстрагированием толуолом, чередование стадий кислотной обработки и термоокисления на воздухе с постепенным повышением температуры, дегазацию в вакууме при высоких температурах.

В температурном интервале 200 – 500 К определена температурная зависимость теплоемкости для образцов воротниковой сажи и ОНТ с помощью прибора NETZSCH DSC 204 “Phoenix”, со скоростью нагрева образцов 10°/мин. В измерительной ячейке создавалась динамическая среда гелия при атмосферном давлении (скорость потока 50 мл/мин). Показано, что теплоемкости образцов отличаются почти в три раза во всем температурном интервале. Экспериментальные данные с достаточной степенью точности описываются общим полиномом вида $C_p = a + bT + cT^2$. Для “воротниковой” сажи $C_p = -(0.81737 \pm 0.04114) + (18,93 \pm 0,25) \cdot 10^{-3} \cdot T - (10 \pm 0,35) \cdot 10^{-6} \cdot T^2$, в интервале температур от 193 К до 505 К. Для образцов очищенных ОНТ описывается $C_p = -(0.41894 \pm 0.0196) + (5,18 \pm 0,12) \cdot 10^{-3} \cdot T - (2.39 \pm 0,17) \cdot 10^{-6} \cdot T^2$ в интервале 199 К до 483 К. Для каждого образца проводились параллельные измерения по три раза.

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ ЛИНЕЙНЫХ И РАЗВЕТВЛЕННЫХ СПИРТОВ НА ФТОРИРОВАННОМ УГЛЕРОДЕ

Хрычева А.Д., Глазкова С.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова

Последние десятилетия активно развивается научно-техническое направление, связанное с получением и использованием разнообразных фторированных углеродов. Тем не менее, число научных публикаций, посвященных изучению свойств поверхности таких материалов, весьма невелико.

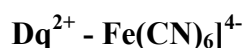
В нашей работе методом газовой хроматографии (ГХ) исследованы термодинамические характеристики адсорбции набора *n*-алканов и насыщенных спиртов на фторированном углероде (ФС). В качестве адсорбента сравнения была выбрана графитированная термическая сажа (ГТС), обладающая однородной неполярной поверхностью. Показано, что константы Генри K_C и стандартные энтропии адсорбции ΔS° всех исследованных соединений на фторуглероде значительно ниже, в то время как теплоты адсорбции q много выше, чем на ГТС. В отличие от ГТС, на ФС значения ΔS° существенно меньше рассчитанных согласно модели идеального двумерного газа, причем различие увеличивается с ростом молярной массы соединения.

Выяснилось, что существует линейная зависимость между величинами ΔS° и q для разных соединений, согласно которой точки, соответствующие *n*-алканам, а также различным изомерам насыщенных спиртов, группируются вблизи прямой линии, причем отклонения от линейности находятся в пределах погрешности определения величин q и ΔS° .

Показано, что значения K_C резко падают при переходе от линейных к разветвленным спиртам вследствие уменьшения числа контактов молекулы с поверхностью адсорбента. Следует отметить, что селективность разделения изомерных спиртов на ФС, в том числе втор-бутилового и изобутилового спиртов, времена удерживания которых достаточно близки, не уступает результатам на ГТС, которая считается незаменимым адсорбентом для решения практических задач, связанных с разделением изомеров.

Полученные данные рекомендуются для предсказания величин удерживания и идентификации кислородсодержащих соединений в ГХ.

ВНЕШНЕСФЕРНЫЙ ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В СИСТЕМЕ



Царевский И.И.

Московский городской педагогический университет

Синтезирован и структурно охарактеризован гексацианоферрат диквата (6,7 – дигидродипиридо-[1,2-а:2',1'-с] пиразинидиния, Dq^{2+}). Сопоставлены наблюдаемые в электронных спектрах поглощения твердого $Dq_2[Fe(CN)_6] \cdot 6H_2O$ и его водных растворов полосы внешнесферного переноса заряда. Спектральное проявление внешнесферного переноса электрона использовано для получения количественных характеристик процесса внешнесферного комплексообразования. Найденные по методу Бенеша-Хильдебранда [1] константы устойчивости ионной пары $Dq^{2+}, Fe(CN)_6]^{4-}$ составляют $6,1 \pm 0,5$ л/моль (при ионной силе раствора 1 моль/л) и 270 л/моль (при ионной силе раствора 10 ммоль/л при отсутствии добавленных фоновых электролитов). По уравнению Фуосса [2], используя полученные значения констант устойчивости, произвели оценку расстояния электронного переноса в ионной паре. 5,4 Е. Это значение близко к величинам, получаемым из данных рентгеноструктурного анализа. Так кратчайшее расстояние Fe-N (пиридинового кольца) в структуре $Dq_2[Fe(CN)_6] \cdot 6H_2O$ составляет 5,02 Е, а кратчайшее расстояние от атома железа до центра пиридинового кольца – 5,62 Е. Совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод, что кратчайшее расстояние между катионами и анионами в $Dq_2[Fe(CN)_6]$ не зависит от того, в какой фазе находятся ионы, входящее в это соединение.

1. H.A. Beneshi, J.H. Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc., 1949, V. 71, P. 2703.
2. R.M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc., 1958, V. 80, P. 5059.

АДСОРБЦИЯ МЕТИЛЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОРОШКА ФТОРОПЛАСТА “ФОРУМ” ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Шангареева О.В.¹, Федосеева В.И., Федосеев Н.Ф.

Институт мерзлотоведения им. акад. П.И. Мельникова СО РАН,

¹Якутский государственный университет имени М.К. Аммосова,

Институт мерзлотоведения, fedoseev@mpi.usn.ru

Свойства многокомпонентных гетерогенных систем определяются характером поверхностных свойств дисперсных составляющих. Эти свойства определяют степень сродства компонентов системы друг к другу. Наиболее важной физико-химической характеристикой дисперсных веществ является величина удельной поверхности, которая может быть оценена адсорбционными методами из газовой фазы или из раствора.

Фторопласт известен как гидрофобный, химически инертный материал. Однако, в зависимости от условий его получения поверхность может содержать функциональные группы, проявляющие себя в тех или иных взаимодействиях. Порошок фторопласта “Форум” синтезирован в институте химии ДВО РАН методом частичной термодеструкции фторопласта-4 с выделением частиц малого диаметра и правильной шаровидной формы. Его предполагается использовать в качестве гидрофобного наполнителя при изучении физико-химических свойств мерзлых водосодержащих систем.

Для оценки удельной поверхности изучаемого порошка применялся метод адсорбции красителей из растворов. В качестве адсорбатов использованы метиленовые красители типа метиленового голубого, а также родамин 6Ж, показавшие наибольшее сродство к поверхности адсорбента. Полученные таким образом изотермы адсорбции подчиняются уравнению адсорбции Лэнгмюра. Удельная поверхность порошка исследуемого фторопласта оценена равной 320 (метиленовый голубой) и 370 м²/кг (родамин 6Ж). Различие значений адсорбционной постоянной “В” (соответственно, 6,75·10³ и 3,77·10⁴ л/моль) свидетельствует о более прочном связывании родамина с активными центрами поверхности фторопласта и обусловлено, по-видимому, более пространной структурой его иона по сравнению с катионом метиленового голубого.

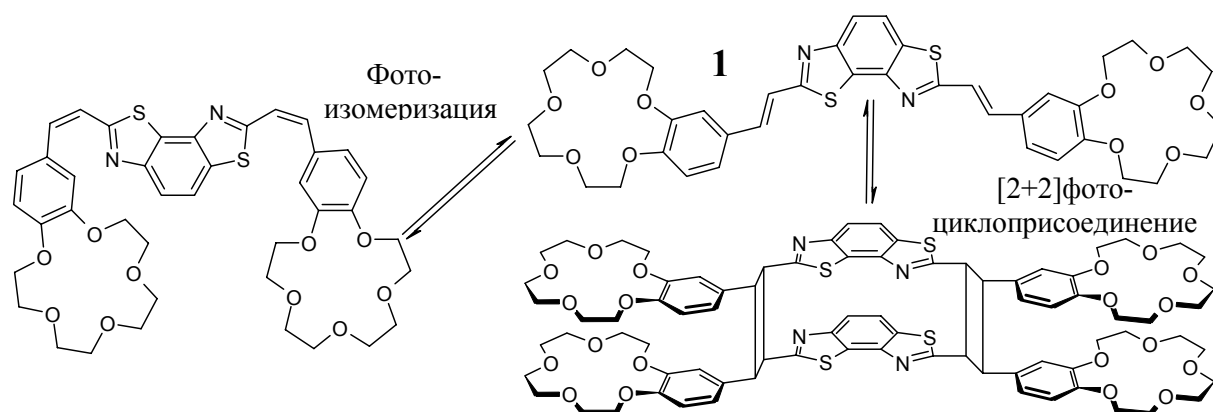
КАТИОНОЗАВИСИМОЕ ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КРАУН-СОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИТОПНОГО РЕЦЕПТОРА

Шепель Н.Э.¹, Федоров Ю.В.¹, Федорова О.А.¹, Громов С.П.¹, Алфимов М.В.¹,
Салтиел Д.²

¹Центр фотохимии РАН,

²The Florida State University, Department of Chemistry, Tallahassee, Florida

Макроциклические ионофоры, основанные на производных полиэфиров, привлекают внимание из-за своей способности селективно связывать катионы металлов и возможности применения в качестве функциональных единиц в супрамолекулярных системах. В данном исследовании изучено поведение фотохромного политопного рецептора **1** на основе краунсодержащего бензобис(2-стирилтиазола) а так же его комплексов со щелочными и щелочноземельными металлами при помощи абсорбционной; эмиссионной спектроскопии; ВЭЖХ, с использованием матричного фотодиодного детектора и методом «электроспрей» масс спектрометрии с использованием масс-спектров высокого разрешения совместно с ВЭЖХ для определения точной молекулярной массы.



Фотохимическое поведение **1** существенно зависит от процесса комплексообразования и природы катионов. Обнаружено, что **1** образует комплексы с перхлоратами металлов, а именно, $[1_1 \cdot (M^{n+})_1]$ и $[1_1 \cdot (M^{n+})_2]$ ($M = Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}$) и, $[1_1 \cdot (M^{2+})_2]$ и $[1_2 \cdot (M^{2+})_2]$ ($M = Rb^+, Ba^{2+}, K^+$). Облучение УФ светом **1** или комплексов **1** с $Mg(ClO_4)_2$ приводит к протеканию реакции *транс-цис*- фотоизомеризации и [2+2]фотоциклоприсоединения, а для комплекса **1** с $Ba(ClO_4)_2$ обнаружено протекание только одной реакции – [2+2]фотоциклоприсоединения.

Данная работа была поддержана ИНТАС (Грант 03-51-4696) и РФФИ (Проекты: 05-03-32268 и 03-03-32849).

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ НЕПРЯМОГО КАТОДНОГО АМИНИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Юдина Е.А., Бусыгина Н.В., Лисицын Ю.А.

Казанский государственный университет

Интерес к процессу электрохимического аминирования обусловлен принципиальной возможностью синтеза ароматических моно- и диаминосоединений в одну технологическую стадию [1]. Ключевую роль в катодно инициируемом процессе играет медиаторная система Ti(IV)/Ti(III), поэтому с позиций развития представлений о его синтетическом потенциале цель настоящей работы состояла в установлении зависимости эффективности и селективности радикального замещения от редокс-свойств и состояния ионов титана в водных и водно-органических растворах серной кислоты.

В результате спектрофотометрических, полярографических, кинетических и электросинтетических исследований, выполненных как в отсутствие, так и в присутствии органических растворителей (CH₃COOH, CH₃CN), установлено, что электрохимическое аминирование ароматических субстратов с помощью системы Ti(IV) – NH₂OH необходимо проводить в электролитах с концентрацией серной кислоты не менее 7 М, в средах с высоким содержанием сульфатных комплексов Ti(IV). Комплексы TiOH₂(SO₄)₂ и TiOH₂SO₄²⁺, а также их производные, содержащие в координационной сфере молекулы растворителей, повышают редокс-потенциал пары Ti(IV)/Ti(III) и снижают тем самым скорость конкурентной аминированию реакции восстановления аминорадикалов титаном(III).

На примере процесса аминирования 4-хлоранилина показано, что в концентрированных растворах серной кислоты, в которых доминирует комплекс TiOH₂SO₄²⁺, возможен эффективный высокоселективный синтеза 1,3-фенилендиаминов, содержащих в положении 4 дезактивирующие орто-, пара-ориентирующие заместители. В 17 М H₂SO₄ осуществлен синтез 4-хлор-1,3-фенилендиамина с выходами по току и 4-хлоранилину соответственно 75 и 96%; единственным побочным продуктом замещения в этих условиях является 1,4-фенилендиамин, его выход по току составляет 0.3%.

1. Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. “Электрохимическое аминирование непредельных и ароматических соединений” // Электрохимия, 2000, Т. 36, N 2, С. 103-114.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИНГЛЕТ-ТРИПЛЕТНЫХ ПЕРЕХОДОВ В МОЛЕКУЛЕ ОЗОНА ПО МЕТОДУ МК ССП

Ящук Л.Б., Хоменко Е.М.

Черкасский государственный технологический университет

Возбужденные триплетные состояния молекулы озона являются важными не только для спектроскопических и фотохимических свойств этой молекулы, но также и для объяснения ее химической реакционной способности. В данной работе представлены вероятности нижних 3A_2 , ${}^3B_1 \leftarrow X^1A_1$ синглет-триплетных переходов (S-T) к отдельным спиновым подуровням, рассчитанные для двух нижних возбужденных триплетных термов молекулы O_3 с помощью метода многоконфигурационного самосогласованного поля (МК ССП) с использованием теории квадратичного отклика. Проведено сравнение результатов расчета интенсивностей синглет-триплетных переходов при использовании разных базисных наборов и полных активных пространств. Обсуждено отнесение перехода ${}^3A_2 \leftarrow X^1A_1$ в спектре поглощения озона к полосе Вульфа. Результаты расчетов методом МК ССП значительно зависят от выбранного полного активного пространства и базиса расчета.

Переход ${}^3B_2 \leftarrow X^1A_1$ получен очень слабым, что согласуется с предыдущими теоретическими работами [1], и с экспериментальными данными [2]. Его $M_x(T^z)$ компонента момента перехода получена сильнее, чем $M_z(T^x)$, которая является почти незначительной: $M_x(T^z) = 1,6 \cdot 10^{-4}$ а.е. для вертикального ${}^3B_2 \leftarrow X^1A_1$ возбуждения в базисе cc-pVTZ, а $M_z(T^x) = 2 \cdot 10^{-6}$ а.е. Подобные результаты расчета получены также с использованием других методов. На основании данных результатов расчетов можно сделать вывод, что ${}^3A_2 \leftarrow X^1A_1$ и ${}^3B_1 \leftarrow X^1A_1$ полосы поглощения в молекуле O_3 являются достаточно интенсивными и система поглощения Вульфа может быть отнесена исключительно к этим двум переходам. Причем первый ${}^3A_2 \leftarrow X^1A_1$ переход дает вклад главным образом в длинноволновую область полосы поглощения Вульфа.

1. Braunstein M., Martin R.L., Hay P.J. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. № 9. P. 3662.
2. Bouvier A.J., Wannous G., Churassy S., Bacis R., Brion J., Malicet J., Judge R.H. // Spectrochimica Acta Part A. 2001. V. 57. P. 561.

Авторский указатель, том 2

(* - докладчик)

Абакумов А.М.	39,81,95,101	Берегалов А.Е.*	8
Абакумов Г.А.	40,47,140	Березин Б.Д.	61,164
Абишева А.Б.*	136	Березин Д.Б.	61
Абрамов А.А.	128	Березин М.Б.	164
Абрамов П.А.*	67	Беспалова И.В.	196
Авдеев В.В.	64	Блинова О.А.*	110
Авдеева Е.В.	42	Бобрешова О.В.	145
Авдей А.В.*	34	Бобылкина О.В.*	145
Агафонов В.Н.	189	Бойко Р.С.*	37
Агеева А.Ф.*	137	Бокач Н.А.	77
Адамсон С.О.	199	Болталин А.И.	104
Ажигулова Р.Н.*	138	Борисов И.М.	137
Акжигитов А.О.	152	Борисова Н.В.*	36
Алексеева Ю.П.*	35	Бородина И.Б.*	9
Алферов В.А.	141	Бортникова М.С.*	111
Алфимов М.В.,	217	Бубнов М.П.	140
Алябышев С.В.*	139	Бусыгина Н.В.	218
Антина Л.А.*	6	Быкова Н.В.	162
Антипин И.С.	147	Быкова Т.А.	188
Антипов Е.В.	39,79,81,86,101	Вакулина А.В.*	146
Арапова А.В.*	140	Валидова Л.Р.*	147
Ардашева Л.П.	52,74	Вановский В.В.*	148
Архангельский И.В.	64,189,208,213	Варлакова Г.А.	123
Асаченко Е.В.*	7	Васильев А.Н.	95
Астафьев Д.А.*	68	Вересов А.Г.	102
Асташина Е.В.	26	Веряева Е.С.*	149
Атякшева Л.Ф.	32	Видякин М.Н.	178
Афоничкин В.К.	127	Винокуров А.А.*	73
Бабкина Е.Е.*	141	Витер В.Н.*	38
Башов А.	182,191,192	Вишневская Е.Е.*	150
Башова С.А.	182,192	Власова И.Э.	126
Балашев К.П.	55	Вовк Г.В.*	74
Балашов А.М.*	69	Волыхов А.А.*	151
Баранова О.В.*	70	Воронов А.С.*	10,20
Баранова С.В.	31	Гаврилов А.Н.*	11
Баскин И.И.	165	Гаврилов К.Н.	13
Батов Д.В.	142	Гайнуллина Е.И.*	112
Батов Д.Д.*	142	Галимова А.З.*	75
Батук О.Н.*	109,118	Гантман М.Г.*	12
Безруков Д.С.*	143	Гейер А.В.*	152
Бейбитова А.	191	Гиричева Н.И.	48,65
Бекенева А.В.	177	Гладкова О.С.*	205
Бекетов К.М.	170	Глазкова С.В.	214
Белов А.С.*	144	Глушков К.В.	92
Белоусов Ю.А.*	71	Говоров В.А.*	39
Беляков М.В.*	72	Головатая С.В.*	153

Головин Е.П.	63	Исламова Н.И.	174
Голубев А.В.*	154	Истомин С.Я.	79,86
Голубина Е.В.	16,21	Кабков А.А.*	15
Гопин А.В.*	113	Казачинская Е.П.	165
Горбачук В.В.	147	Кайынбаева Р.А.*	45
Горшков М.Ю.*	155	Калашникова Н.А.*	166
Григорьев И.И.*	76	Калиненко Е.В.*	167,172
Гринев Т.А.*	156	Калюжная А.С.*	81
Громов С.П.	217	Кандеев К.В.*	168
Грошева А.А.*	157	Капралова В.И.	45
Грунова Е.В.*	40	Карлин Ю.В.	120
Губайдуллина Г.М.*	41	Карлина О.К.	111,123
Гуськов В.Ю.*	158	Касимова В.Ю.*	169
Гущин А.Л.	67	Качевский С.А.*	16
Гущин П.В.*	77	Каширин И.А.	128
Даванков В.А.	13	Кемельбеков У.С.*	170
Давыдов В.А.	189	Ким Дон Кю*	117
Данилов Д.Н.*	42	Киреев А.С.*	17
Двинянинова Н.Б.	172	Киселева Е.Н.*	171
Дедюлин С.Н.*	78	Кистанова Н.С.	167
Дмитриев С.А.	123	Кистанова Н.С.*	167,172
Дорожкин Е.И.*	159	Клементьева С.В.*	173
Дрожжин О.А.*	79	Клюева М.Е.	171
Дроздов А.А.	71,100	Ковалёв С.В.*	82
Дунюшкина Л.А.	155	Коваленко В.В.*	44
Евкович И.Н.*	114	Коваленко К.А.*	83
Еленский А.А.*	160	Кожанов К.А.	140
Елисеева С.В.*	43	Кожемякин И.В.*	15,18
Емельянов А.А.	177	Козина О.Л.	186
Еремин В.В.	184	Козлов А.В.	174
Еремина Ю.В.	25	Козлова Е.А.*	19
Ермаков А.И.	128	Колягин Ю.Г.	27
Ермилов А.Ю.	34,69	Комиссарова Л.Н.	58
Ермолаева М.Н.	36	Кондакова Е.С.*	84
Ефремова М.М.*	161	Конкин С.И.	13
Ефремова О.А.*	80	Коннов С.В.*	20
Жакитова Г.У.	41	Коновалов В.В.	150
Жарникова Н.В.*	162	Константинова К.К.*	175
Жеглов С.В.*	13	Копылович М.Н.	105
Жирнов А.Е.*	115	Корниенко З.И.	37
Зайковский В.В.	11	Королев В.П.	142,177
Затолочная О.В.*	163	Корольков В.В.*	176
Звезда С.В.*	164,180	Корона Д.В.*	46
Зиганшин М.А.	147	Коротков А.В.*	21
Зимин Ю.С.	137	Косолапов А.С.	167,172
Зломанов В.П.	42	Красикова Р.Н.	125
Знаменская И.В.*	116	Крестьянинов М.А.	177
Золин В.Ф.	100	Кузьменко Н.Е.	187
Зосимова П.А.*	14	Кузьмина Н.П.	69
Иванов Е.В.	142	Кукушкин В.Ю.	77,105

Кулагина Т.Г.	188	Москвин Д.Н.*	92
Куликов Л.А.	113	Москвичев А.А.*	186
Кулинцов П.И.	145	Мурадян В.Е.	213
Курбатова С.В.	175	Муралев А.Е.*	93
Кустов А.В.*	177	Муха Ю.П.*	94
Кухтин Б.А.	63	Нагорный П.Г.	37,38
Ладо А.В.*	47	Невраева К.И.	203
Лазарева Ю.Н.*	178	Непопалова И.В.*	187
Левачева И.С.*	179	Неудачина В.С.*	53
Левина Ю.С.*	48	Неуймин А.Д.	155
Левченко А.В.	53	Никищенко Л.В.*	188
Лежепекоев А.В.*	85	Николаев А.Л.	113
Леуткина Е.В.*	49	Николаев А.Н.*	120
Леушина А.П.	42	Николаев И.В.*	95
Лефедова О.В.	6	Никулин М.М.*	189
Лешин В.С.	208	Никульшин П.А.*	25
Лисицын Ю.А.	218	Новаковская Ю.В.	143,200
Логунев А.А.*	180	Носова Н.М.*	26
Локтева Е.С.	16,21	Нурдиллаева Р.Н.*	190
Ломаков М.В.*	86	Нуршимов А.К.*	191
Ломова Т.Н.	171	Омарова А.К.*	192
Лосев Я.В.	173	Ордомский В.В.*	27
Ляшков В.М.	211	Орлова В.А.*	121
Магамедбеков Р.М.*	181	Орлова М.П.*	122
Маерле А.А.*	22	Оспанов Х.К.	138
Макеева Е.А.*	50	Осташкина Е.Е.*	123
Макшина Е.В.*	23,44	Павлова Г.Ю.	111
Мальшева Е.В.	173	Паламарчук Д.В.*	96
Мамонов П.А.	165	Панин Р.В.*	54
Мамонтова Ю.В.*	24	Панова А.Г.*	55
Мамырбекова А.К.*	182	Паутова И.Н.*	193
Мансурова А.Н.*	51	Пашкеев И.Ю.	203
Марочкина М.Н.*	183	Перетолчин Д.В.*	28
Марьевич В.П.	51	Перфильев Ю.Д.	113
Масалович М.С.*	52	Пестерева Н.Н.*	56
Матвеева Л.М.*	87	Пилипенко О.С.	8
Мельдианов А.А.*	184	Пимерзин А.А.	150
Минаев Б.Ф.	146,212	Пискунов А.В.	47
Миссюль А.Б.*	88	Поврозник В.С.*	194
Митькина Т.В.*	89	Погребняк В.М.*	97
Митяев А.С.*	90	Поддельский А.И.	40
Михайлина А.В.*	118	Позднякова В.Ю.*	124,133
Михайлов Г.Г.	203	Полубоярцев Д.С.*	29
Михалина Е.В.*	119	Полякова О.Н.	155
Мищенко О.Г.*	185	Помбейро А.Ж.Л.	105
Молчанова Н.Г.	127	Понаморева О.Н.	141
Монаков Ю.Б.	137	Пралиев К.Д.	170
Мороз Ю.С.*	91	Предтеченская Д.М.*	195
Морозов И.В.	96	Просвиркина Е.В.	136
Москаленко Н.И.	127	Путилина М.С.*	196

Путляев В.И.	102	Терехов А.А.*	207
Пчелова Л.Г.	74	Терещенко Д.С.	104
Разумкова И.А.*	98	Тимохова О.А.*	208
Рахманина А.В.	189	Титаева Н.А.	129
Рахымжанова П.	191	Титов И.В.	36
Резванова М.О.	153	Тихонов Е.В.	53
Рим А.В.*	197	Ткаченко И.С.	17,202
Рогачев А.Ю.*	57	Токарева А.О.*	104
Рогожина Т.В.*	30	Толдина О.В.*	61
Рознятовская Н.В.*	198	Торопкина А.С.*	130
Розова М.Г.	39,81,101	Трипольская А.А.*	62
Румненко Н.Д.*	199	Тронова Е.А.*	105
Русаков Д.А.*	58	Троянов С.И.	71,96,100,104
Русин А.Д.	187	Туракулова А.О.	21
Рыжиков Н.Н.*	125	Тясто З.А.	119,133
Рябинкин И.Г.*	200	Ульянова Е.А.*	106
Сабодина М.Н.*	126	Усольцева Н.В.	162
Саввин С.Н.	85	Фёдоров Н.В.*	63
Савинова Е.Р.	11	Федоров Ю.В.	217
Салтиел Д.	217	Федорова О.А.	217
Сафонова Л.П.	201	Федосеев Н.Ф.	216
Свенссон Г.	79	Федосеева В.И.	216
Светцова Е.В.*	201	Федосов С.А.*	32
Селиванов Д.В.*	99	Филаретов А.А.	58
Семёнов С.Н.*	71,100,202	Филатова Л.Ю.*	209
Семенова И.А.*	203	Филатова Я.Б.*	210
Семеновых В.В.*	127	Фионов А.В.	211
Семесько Д.Г.*	204	Фокина И.В.*	211
Семин В.А.*	128	Францева А.Г.*	212
Сенявин В.М.	189	Фрицкий И.О.	91
Сергеев Р.В.	59	Харин А.А.*	213
Серяков С.А.*	101	Хасанова А.Б.*	131
Сидоренкова И.В.*	60	Хасков М.А.*	64
Симонов П.А.	11	Хибиев Х.С.	181
Скокан Е.В.	189	Хидиров Ш.Ш.	181
Слива Т.Ю.	91	Хоменко Е.М.	146,219
Смирнова Н.Н.	140,168,183,188	Хрустова Л.Г.	127
Соин А.В.*	102	Хрычева А.Д.*	214
Соловьева Ю.В.	205	Хурсан С.Л.	204
Степанов Н.Ф.	143,200	Царев В.Н.	13
Стойков И.И.	147	Царевский И.И.*	215
Сулейманов Е.В.	154	Цирлин А.А.*	107
Сулейманов Ю.В.*	206	Цирлина Г.А.	39
Сунгуров А.В.*	31	Человская Н.В.	189
Сулова Е.В.*	103	Черкасов В.К.	40,47
Сухова Ю.В.*	129	Чернакова Т.А.*	132
Сыщенко А.Ф.	177	Чернов Е.Б.	60
Тарасов Б.П.	213	Чернова Е.В.*	65
Тарасов В.П.	64	Чернышёва М.Г.*	114,119,124,133
Тарханова И.Г.	13	Чумарев В.М.	51

Шагисултанова Г.А.	52,75	Щербина Н.С.*	134
Шангареева О.В.*	216	Юдина Е.А.*	218
Шаронов Н.Ю.	6	Юрков И.И.	144
Шеин А.Б.	194	Юрченко А.Ю.	120
Шепель Н.Э.*	217	Ящук Л.Б.*	146,219
Ширяев А.А.	13		

ОГЛАВЛЕНИЕ

Отделение «Катализ».....	5
Отделение «Неорганическая химия - аспиранты».....	33
Отделение «Неорганическая химия - студенты».....	66
Отделение «Радиохимия».....	108
Отделение «Физическая химия».....	135
Авторский указатель, том 2.....	220
Оглавление.....	225