

The background features a green-tinted collage. At the top, there is a document with numbers like '200,59', 'P 2', 'O 18', and 'N 32'. Below it, various pieces of laboratory glassware are visible, including a beaker, a flask, and a round-bottom flask, some containing liquids. A pair of safety goggles is prominently displayed in the lower-middle section. The overall aesthetic is scientific and professional.

**Пятнадцатая конференция
молодых ученых-химиков
Нижегородской области**

15-17 мая 2012 года

Тезисы докладов

**Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского**

**ПЯТНАДЦАТАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ-ХИМИКОВ
НИЖЕГОРОДСКОЙ ОБЛАСТИ**

НИЖНИЙ НОВГОРОД

15-17 мая 2012 г.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

НИЖНИЙ НОВГОРОД

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

УДК 54

Пятнадцатая конференция молодых учёных-химиков Нижегородской области. Сборник тезисов докладов. Нижний Новгород. Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 2012. 93с.

В сборник включены тезисы докладов «Пятнадцатой конференции молодых учёных-химиков Нижегородской области», в работе которой принимали участие учащиеся школ, студенты, соискатели учёной степени, аспиранты и сотрудники Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, Научно-исследовательского института химии и Научно-исследовательского физико-технического института при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского, Института химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Института физики микроструктур, Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева, Института прикладной физики РАН, Научно-исследовательского института химии и технологии полимеров им. академика В.А. Каргина (г. Дзержинск Нижегородской обл.), Университета Бордо (г. Бордо, Франция), Университета Брока (г. Сент-Катаринс, Канада).

Организаторы конференции выражают признательность за активную работу всем докладчикам и членам Жюри, а также надеются, что данное мероприятие способствовало активизации профессиональной деятельности молодых учёных-химиков Нижегородской области.

ОРГКОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

<i>д.х.н. Гуцин А.В.</i>	<i>– председатель</i>
<i>к.х.н. Асабина Е.А.</i>	<i>– зам. председателя</i>
<i>асп. Канунов А.Е.</i>	<i>– секретарь конференции</i>
<i>академик РАН, д.х.н. Абакумов Г.А.</i>	
<i>академик РАН, д.х.н. Чурбанов М.Ф.</i>	
<i>чл.-корр. РАН, д.х.н. Гришин Д.Ф.</i>	
<i>д.х.н. Гаврищук Е.М.</i>	
<i>д.х.н. Додонов В.А.</i>	
<i>д.х.н. Крылов В.А.</i>	
<i>д.х.н. Олейник А.В.</i>	
<i>д.х.н. Семчиков Ю.Д.</i>	
<i>д.х.н. Черноруков Н.Г.</i>	

ЖЮРИ КОНФЕРЕНЦИИ

<i>академик РАН, д.х.н. Абакумов Г.А.</i>	<i>д.х.н. Ковалев А.Д.</i>
<i>академик РАН, д.х.н. Чурбанов М.Ф.</i>	<i>д.х.н. Корнев А.Н.</i>
<i>чл.-корр. РАН, д.х.н. Гришин Д.Ф.</i>	<i>д.х.н. Крылов В.А.</i>
<i>д.х.н. Александров Ю.А.</i>	<i>д.х.н. Масленников С.В.</i>
<i>д.х.н. Артемов А.Н.</i>	<i>д.х.н. Олейник А.В.</i>
<i>д.х.н. Бодриков И.В.</i>	<i>д.х.н. Орлова А.И.</i>
<i>д.х.н. Бочкарев Л.Н.</i>	<i>д.х.н. Семчиков Ю.Д.</i>
<i>д.х.н. Бочкарев М.Н.</i>	<i>д.х.н. Сергеев Г.М.</i>
<i>д.х.н. Буланов А.Д.</i>	<i>д.х.н. Смирнова Л.А.</i>
<i>д.х.н. Гаврищук Е.М.</i>	<i>д.х.н. Смирнова Н.Н.</i>
<i>д.х.н. Гусев А.В.</i>	<i>д.х.н. Спирина И.В.</i>
<i>д.х.н. Гуцин А.В.</i>	<i>д.х.н. Степовик Л.П.</i>
<i>д.х.н. Додонов В.А.</i>	<i>д.х.н. Сулейманов Е.В.</i>
<i>д.х.н. Егорочкин А.Н.</i>	<i>д.х.н. Трифонов А.А.</i>
<i>д.х.н. Еллиев Ю.Е.</i>	<i>д.х.н. Урьяш В.Ф.</i>
<i>д.х.н. Емельянов Д.Н.</i>	<i>д.х.н. Федоров А.Ю.</i>
<i>д.х.н. Зайцев С.Д.</i>	<i>д.х.н. Федюшкин И.Л.</i>
<i>д.х.н. Зеленцов С.В.</i>	<i>д.х.н. Фомин В.М.</i>
<i>д.х.н. Караксина Э.В.</i>	<i>д.х.н. Черкасов В.К.</i>
<i>д.х.н. Кирьянов К.В.</i>	<i>д.х.н. Черноруков Н.Г.</i>
<i>д.х.н. Князев А.В.</i>	<i>д.х.н. Чесноков С.А.</i>

к.х.н. Абражеев Р.В.
к.х.н. Асабина Е.А.
к.х.н. Гришин И.А.
к.х.н. Гришин И.Д.
к.х.н. Гуленова М.В.
к.х.н. Забурдаева Е.А.
к.х.н. Замышляева О.Г.
к.х.н. Ильичев И.С.
к.х.н. Калугин А.А.
к.х.н. Карякина Л.Н.
к.х.н. Клапшин Ю.П.
к.х.н. Климова М.Н.
к.х.н. Козлова М.С.
к.х.н. Колякина Е.В.

к.х.н. Корытцева А.К.
к.х.н. Кузнецова Ю.Л.
к.х.н. Кулешова Н.В.
к.х.н. Лизунова Г.М.
к.х.н. Лукутцов А.А.
к.х.н. Маркин А.В.
к.х.н. Нипрук О.В.
к.х.н. Павловская М.В.
к.х.н. Петьков В.И.
к.х.н. Сергеева В.П.
к.х.н. Сибиркин А.А.
к.х.н. Старостина Т.И.
к.х.н. Тихонова Е.Л.
к.х.н. Трошин О.Ю.

**НАУЧНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ,
ПРЕДСТАВЛЕННЫЕ НА КОНФЕРЕНЦИИ**

- ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ
- ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
- ОРГАНИЧЕСКАЯ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ – РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ
- РАДИОХИМИЯ И ХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
- ХИМИЯ НЕФТИ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ
- ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ, ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
- СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ
- ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ
- РАЗРАБОТКА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ УСТОЙЧИВЫХ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ
- ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛОПОДОБНЫХ МАТРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ПРОДУКТОВ ЯДЕРНО-ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА
- РАЗРАБОТКА ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ
- ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ
- АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

СОДЕРЖАНИЕ

<u>Абаимова Е.А.,</u> Матвеева О.А., Ильичев И.С. Синтез флуоресцентных блок-сополимеров полифенилена и полистирола, катализируемый комплексами нульвалентного никеля.....	11
<u>Апратина К.В.,</u> Мочалова А.Е., Смирнова Л.А., Саломатина Е.В., Смирнова О.Н. Влияние молекулярной массы хитозана на размеры наночастиц серебра при формировании их в растворах.....	12
<u>Арова М.И.,</u> Блаженова Д.В. Синтез и исследование полиуранатов состава $M^{III}U_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$ (M^{III} – La, Ce, Pr, Nd, Sm)	13
<u>Баранов И.А.,</u> Синягина Д.Ю., Будруев А.В., Смирнова Л.А. Создание гидрогеля хитозана с антиоксидантными свойствами.....	14
<u>Белов М.С.,</u> Объедков А.М., Разов Е.Н., Москвичев А.Н., Захарычев Е.А., Рябов С.А., Семчиков Ю.Д. Получение композиционных материалов на основе ПВХ и наномодификаторов.....	15
<u>Беляев С.Н.,</u> Пантелеев С.В., Игнатов С.К. Потенциальная поверхность реакции образования реактива Гриньяра на малых кластерах магния в вакууме.....	16
<u>Березин Е.В.</u> Фотохромизм в системе поли-N-винилпирролидон – полиоксометаллат.....	17
<u>Захарычева Н.С.,</u> <u>Богова Н.В.</u> Фотометрическое определение германия (IV) в насыщенных водных растворах ураногерманатов щелочных элементов.....	18
<u>Бочкарева Л.В.,</u> Савельева О.А. Капиллярный способ сбора экстракта при микроэкстракционном концентрировании примесей из воды.....	19
<u>Верховых Р.А.,</u> Додонов В.А., Гуцин А.В. Влияние малых добавок ароматических соединений на адгезионную прочность клеевого шва.....	20
<u>Волкова В.В.,</u> Крылов В.А. Источники систематических погрешностей при газохроматографическом определении эфиров фталевой кислоты..	21
<u>Ворожцов Д.Л.,</u> Пушкарев А.П., Бурин М.Е., Кузьяев Д.М. Синтез и люминесцентные свойства 3-(1,3-бензоксазол-2-ил)нафт-2-ольных и 3-(1,3-бензоксатиазол-2-ил)нафт-2-ольных комплексов Li, Zn, Sc, Sm, Eu, Tb и Dy.....	22
<u>Гаврин С.А.,</u> Степанов В.М. Чистота объекта в химико-термодинамической модели формирования элементного состава.....	23
<u>Газя Е.В.,</u> Маркин А.В. Термодинамические свойства бис-(η^6-этоксибензил)хром фуллерида C_{60}.....	24
<u>Галкин М.С.,</u> Зеленцов С.В. Особенности гидрирования тетрахлорида германия.....	25
<u>Галкин Р.В.,</u> Додонов В.А., Старостина Т.И., Игнатов С.К. Кинетика полимеризации с участием комплексного радикального инициатора.....	27

<u>Гареев Д.Р., Самсонова Л.Е., Хмелева М.В.</u> Применение газовой экстракции при определении НДМГ в атмосферном воздухе.....	28
<u>Гераськина Е.В., Гришин И.Д.</u> Вольтамперометрическое исследование карборановых комплексов рутения.....	29
<u>Глаголева А.А., Шустиков А.Ю., Мочалова А.Е., Смирнова О.Н.</u> Биodeградация композиций на основе поливинилхлорида и крахмала..	30
<u>Головкина Л.С.</u> Новые фосфаты структурного типа $\text{Na}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$ (NZP) с лантаноидами – аналогами актиноидов и продуктов ядерного деления. Кристаллохимическое моделирование, синтез, фазообразование.....	31
<u>Гончарова О.С., Аронович Д.А., Хамидулова З.С., Ширшин К.В.</u> Получение акриловых термостойких анаэробных адгезивов.....	32
<u>Горева И. Г., Сибиркин А.А.</u> Получение стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ из соединений класса сложных оксидов.....	33
<u>Гущин Т.А., Елипашева Е.В.</u> Проточно-инжекционная кондуктометрия: определение карбонатной щелочности снеготалых вод.....	34
<u>Егорова Е.Н., Дружков Н.О., Кочерова Т.Н.</u> Синтез новых полидентатных редокс-активных лигандов на основе 4,6-ди-<i>трет</i>-бутил-<i>о</i>-аминофенола.....	35
<u>Ершова И.В., Пискунов А.В.</u> Новые комплексы галлия(III) на основе <i>о</i>-иминобензохинонового лиганда в различных редокс состояниях.....	36
<u>Жебряков Е.В., Занозина Ф.В., Федосеева Е.Н.</u> Подготовка кислого гудрона для переработки методом термического крекинга.....	38
<u>Жукова Н.А., Синягина Д.Ю., Будруев А.В.</u> Сравнение спектральных и фотохимических свойств 2-азидобензойной кислоты и ее метилового эфира.....	39
<u>Заведеева Г.С., Канунов А.Е., Глорьё Б.</u> Синтез, фазообразование и оптические свойства фосфатов ромбоэрического строения (тип $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$), содержащих Eu^{3+}.....	40
<u>Зайцева К.С., Фомин В.М., Орлова Е.А.</u> Особенности окисления ацетилферроцена пероксидом водорода.....	41
<u>Заровкина Н.Ю., Маврина Е.А., Сазонова Е.В., Артемов А.Н.</u> Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с участием аренхромтрикарбонильных π-комплексов.....	41
<u>Зинина Н.Д., Романовская А.Б., Зинин В.Д., Щепалов А.А.</u> Присадки для дизельного топлива с ультранизким содержанием серы на основе диэтаноламидов высших карбоновых кислот.....	43
<u>Вилкова Е.Ю., Исаева Ю.А., Тимофеев О.В.</u> Исследования процессов травления образцов CVD-ZnSe в кислой среде с использованием в качестве окислителя перманганата калия.....	44

Казарин А.С., Кетков С.Ю. Исследование комплексов фталоцианинов с фуллереном методами люминесцентной спектроскопии и квантовой химии.....	45
Калистратова О.С., Гущин А.В. Синтез производных трифенилсурьмы с некоторыми непредельными карбоновыми кислотами.....	46
Канунов А.Е., Глорье Б. Разработка и исследование люминофоров на основе лантаноидсодержащих фосфатов ромбоэдрического строения....	47
Каткова Е.Е. Компактирование нанопорошков состава алюмоиттриевого граната.....	49
Князева С.С., Коробова С.С., Ямщикова О.В. Классификация и высокотемпературные исследования шпинелей.....	50
Комшина М.Е., Князев А.В. Синтез и исследование минералоподобных силикатов тория.....	51
Королева Л.А. Исследование оптических свойств халькогенидных стекол систем As-S, Ge-S, Ge-Se на основе моноизотопных элементов, объединенное с теоретическими расчетами.....	52
Захарычева Н.С., Красильникова О.В. Исследование состояния ураносиликатов редкоземельных элементов в водных растворах.....	53
Крашенинникова О.В., Князев А.В. Высокотемпературные исследования некоторых фаз Ауривиллиуса.....	55
Кроик Р.В. Строение 3,5-ди- <i>трет</i> -бутил-1,2-бензохинона и его замещённых производных: квантовохимическое исследование.....	56
Кузнецов Д.С., Сологубов С.С., Маркин А.В., Смирнова Н.Н. Термодинамические свойства тройного сополимера на основе монооксида углерода, бутена и этилена.....	57
Лебедев В.И., Котомина В.Е., Зеленцов С.В. Влияние добавок, способных образовывать межмолекулярные водородные связи, на неровность края фоторезистных пленок.....	58
Леньшина Н.А., Нючев А.В. Синтез флуоресцентного полиметилметакрилата в присутствии три- <i>n</i> -бутилбора.....	59
Лобанова О.М., Асабина Е.А. Цезийсодержащие фосфаты $Na_{3-x}Cs_xFe_2(PO_4)_3$ и $Na_{3-x}Cs_xFe(PO_4)_2$ структурных типов коснарита и глазерита.....	60
Маланина Н.В., Шушунов А.Н., Горшкова Е.Н. Синтез и исследование люминофоров вида $Ca_{10.5-1.5(x+y)}Er_xYb_y(PO_4)_7$ для визуализации живых систем.....	61
Маслов М.О. Квантово-химическое исследование комплексов железа на основе ВІАН.....	62
Матвеева О.А., Ильичев И.С. Фотолюминесцентные свойства блок-сополимеров полифенилена и полиметилметакрилата.....	63

Михайлов Д.А., Болдин М.С., Сахаров Н.В. Получение и исследование свойств порошков и керамик фосфорсодержащих сложных оксидов со структурой типа лейцита/поллуцита. Изучение радиационной устойчивости под действием ускоренных заряженных ионов Xe^+.....	64
Наянова Е.В., Куликов П.Н. Избирательное фотометрическое определение хлорит- и гипохлорит-ионов в питьевых водах.....	65
Огурцов Т.Г., Маркин А.В., Зайцев С.Д. Термодинамические свойства поли - 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата.....	66
Охапкин А.И., Игнатов С.К., Никонов Г.Н. Механизм образования β-агостических силлицидных комплексов молибдена. Квантово-химическое исследование.....	67
Охапкин А.И., Гришин И.Д., Щепалов А.А. Квантово-химическое моделирование парамагнитных клязо-рутенакарборанов в контролируемой радикальной полимеризации.....	68
Гудкова Е.Д., Плехович А.Д., Плехович С.Д. Теплопроводность теллуричного стекла $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$.....	70
Плехович С.Д., Плехович А.Д., Зеленцов С.В. Изучение структуры переходных состояний и механизмов реакций взаимодействия окисей азот- и серу-содержащих веществ.....	71
Потанина Е.А., Михайлов Д.А. Оптимизация методики синтеза фосфатов и сложных оксидов с различными структурами, содержащих 1-, 2-, 3- и 4-х зарядные катионы.....	72
Пушкарев А.П. Электролюминесценция бензол-фенольных и -нафтольных комплексов Pr, Nd, Ho, Er, Tm и Yb.....	73
Родин С.А., Балабанов С.С., Гавришук Е.М. Влияние атмосферы отжига на диффузию ионов Co^{2+} в CVD-ZnSe.....	74
Романовская А.Б., Зинина Н.Д., Зинин В.Д., Щепалов А.А. Влияние различных классов органических веществ на термоокислительную стабильность дизельного топлива.....	75
Савиных Д.О., Канунов А.Е., Горшкова Е.Н. Лантаноидсодержащие поликристаллические соединения структурного типа $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ как основа новых материалов для биоимиджинга.....	76
Саломатина Е.В., Смирнова Л.А., Маркин А.В., Гуленова М.В., Дроздов М.Н. Получение и свойства органо-неорганических сополимеров на основе монометакрилата этиленгликоля и изопропоксида титана.....	78
Смелова Н.А., Сальников П.Ю., Глорье Б. Марганецсодержащие фосфаты как основа новых люминофоров. Получение, кристаллографическое исследование, люминесценция.....	79
Самсонов М.А. Каталитическая активность карбеновых комплексов вольфрама: стерические и электронные факторы.....	80

<u>Свинков Н.В., Игнатов С.К., Куликов М.Ю.</u> Диффузия и десорбция радикалов, образующихся при УФ-фотолизе водного льда. Молекулярно-динамическое моделирование.....	81
<u>Синягина Д.Ю., Будруев А.В.</u> Влияние нуклеофильных добавок на выход 2,1-бензизоксазол-3(1H)-она при фотолизе 2-азидобензойной кислоты в апротонных растворителях.....	82
<u>Скобелева С.С., Синягина Д.Ю., Будруев А.В.</u> Фотолиз 2-азидобензофенона.....	84
<u>Трошин А.Н.</u> Бор- и фосфорсодержащие соединения со структурой поллуцита для иммобилизации цезия и других щелочных катионов.....	85
<u>Тюрмина Е.С., Гришин И.Д.</u> Композиции на основе рутенакарборанов и аминов в эффективной полимеризации метилметакрилата и стирола.....	87
<u>Шарова М.Н., Фомин В.М.</u> Кинетика и механизм окисления ферроценилметанола пероксидом водорода в присутствии кислот Бренстеда. Эффект протонирования.....	88
<u>Швецов А.Е., Корытцева А.К., Зеленцов С.В., Орлова А.И.</u> Расчет спектральных характеристик ионов Eu^{2+} и Eu^{3+}.....	89
<u>Шилаев А.А., Игнатов С.К.</u> Механизмы плазмохимических реакций при нанесении пленок политетрафторэтилена на стекло.....	90
<u>Шилягина О.А., Смирнова Н.Н.</u> Термодинамические свойства неопентилбензола в интервале от $T \rightarrow 0$ до 350 К.....	90
<u>Шипилов А.С.</u> Синтез и строение ванадат-фосфатов циркония и щелочных металлов.....	91

Синтез флуоресцентных блок-сополимеров полифенилена и полистирола, катализируемый комплексами нульвалентного никеля

Абаимова Е.А., Матвеева О.А., Ильичев И.С.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Ранее показано, что система $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2/\text{Zn}$ катализирует как полимеризацию стирола [1], так и обеспечивает синтез блок-сополимеров полифениленов с метилметакрилатом [2]. В связи с этим нами проведен синтез блок-сополимеров полифенилена с полистиролом в присутствии указанной никелевой системы.

Синтез флуоресцентных блок-сополимеров полистирола и полифениленов был осуществлен из п-дибромбензола как прекурсора синтеза полифениленов и стирола, в результате которого выделены полимеры с выходами 40-55% за 8-14 часов при исходном соотношении п-дибромбензол:стирол=1:4(мол.). Показано, что полученные полимеры обладают флуоресценцией при облучении светом с длиной волны 365 нм и имеют среднечисленные молекулярные массы 1500-5000 и полидисперсность 1.4-2.1.

Присутствие полифениленовых и полистирольных фрагментов в блок-сополимере было установлено из анализа ИК- спектров, которые включают как колебания чистого полистирола, так и полосы при 1655, 1122 и 727 см^{-1} , соответствующие колебаниям полифениленовых фрагментов. Структура блок-сополимера была также подтверждена MALDI-TOF масс-спектрометрией. На спектре отчетливо проявляются группы пиков, отличающихся на 76 единиц, соответствующих молекулярной массе фениленового кольца. Пики, отличающиеся массовыми числами на 104 единицы, соответствуют макромолекулам с разным количеством звеньев стирола. Анализ полимеров, методом УФ-спектроскопии также показал, что спектрах наблюдается полоса с максимумом 200-220 нм и два интенсивных пика в области 260-330 нм, что характерно для сопряженных ароматических систем. Расчетные значения мольных коэффициентов погашения находятся в пределах от $3 \cdot 10^5$ до $1.8 \cdot 10^6$ л·моль⁻¹·см⁻¹, что свидетельствует о высокой степени сопряжения фрагментов (в данном случае полифениленовых).

Снижение содержания катализатора $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$, равного 10% (мол.) по отношению к п-дибромбензолу и 2.5% (мол.) к стиrolу до более низких концентраций в 2 и даже в 10 раз позволяет получать блок-сополимеры полистирол-полифенилен с достаточно высокими выходами (около 60% за 25 ч) без видимой потери свечения флуоресценции. При этом наблюдается резкий рост значений среднечисленной молекулярной массы полимеров до ~40000.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №11-03-00074).

Литература

- [1]. Ильичев, И.С.; Валетова, Н.Б.; Москалев, М.В.; Гришин, Д.Ф. // Кинетика и катализ – 2008 – №4. – С.556 – 561.
- [2]. Ильичев, И.С., Гришин, Д.Ф. Способ получения флуоресцентного полимера. Заявка на патент РФ №2010145200 от 03.11.2010.

Влияние молекулярной массы хитозана на размеры наночастиц серебра при формировании их в растворах

**Апратина К.В., Мочалова А.Е., Смирнова Л.А., Саломатина Е.В.,
Смирнова О.Н.**

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

В последнее время существенно возрос интерес к изучению наночастиц (НЧ) серебра. Ионное серебро обладает высокой биологической активностью и является безопасным и самым мощным для организма человека натуральным антисептиком, подавляющим более 700 видов болезнетворных микроорганизмов, а наночастицы серебра (Ag) значительно превосходят их в этом отношении. Кроме того, наночастицы Ag обладают уникальными оптическими свойствами, обусловленными поверхностным плазмонным резонансом, высокоразвитой поверхностью, высокой каталитической активностью и др. При получении НЧ в растворах используют различные стабилизаторы, среди которых большое внимание уделяется полимерам. [1-3]

Для получения НЧ серебра в растворах перспективным является использование природного полисахарида хитозана (ХТЗ), повторяющееся звено которого - глюкозамин - выполняет одновременно функции восстановителя и стабилизатора. [4]

Целью данной работы явилось исследование кинетических закономерностей формирования НЧ в растворах ХТЗ при УФ-восстановлении их от Ag^+ до Ag^0 и влияния молекулярной массы ХТЗ на размеры НЧ.

Зарождение и формирование НЧ серебра контролировали УФ-спектроскопией. Показано, что полидисперсность по размерам НЧ серебра существенно зависит от конформационного состояния макромолекул ХТЗ и его молекулярной массы. Методом электрофореза определена величина электрокинетического потенциала растворов (~19 мВ), которая свидетельствует об агрегативной устойчивости системы.

Таким образом, хитозан является эффективным стабилизатором для приготовления наночастиц серебра в растворе из допанта $AgNO_3$. Варьируя молекулярную массу ХТЗ, можно добиться необходимых размеров наночастиц.

Совместно с сотрудниками отдела биологических исследований НИИ Химии исследованы бактерицидные свойства наночастиц серебра.

Следует отметить, что изменение размеров наночастиц материалов есть эффективный и надежный инструмент для улучшения их свойств.

Литература

- [1]. S. Honary, K. Ghajar, P. Khazaeli. Preparation, Characterization and Antibacterial Properties of Silver-Chitosan Nanocomposites Using Different Molecular Weight Grades of Chitosan // Tropical Journal of Pharmaceutical Research February 2011; 10 (1): 69-74.
- [2]. Ю.А.Крутяков, А.А.Кудринский, А.Ю.Оленин. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии; 2008. Т. 77. С. 242 - 269.
- [3]. Rangrong Yoksan, Suwabun Chirachanchai. Silver nanoparticles dispersing in chitosan solution: Preparation by γ -ray irradiation and their antimicrobial activities // Materials Chemistry and Physics 115 (2009) 296–302.
- [4]. Хитозан per os, от пищевой добавки к лекарственному средству. Под ред. Риккардо А.А. Муццарелли // ООО «Олигофарм», перевод, 2001.

**Синтез и исследование полиуранатов состава $M^{III}U_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$
(M^{III} – La, Ce, Pr, Nd, Sm)**

Арова М.И., Блаженова Д.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Сведения о соединениях урана (VI) и редкоземельных элементов важны для понимания химизма процессов формирования и последующей трансформации природных соединений урана в минеральные образования вторичного происхождения, поскольку такие процессы протекают и в настоящее время в связи с использованием значительного количества уранового сырья в современных ядерных технологиях.

В настоящем сообщении предложены методики синтеза полиуранатов ряда элементов состава $M^{III}U_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$, где M^{III} – La, Ce, Pr, Nd, Sm. Все соединения были получены впервые в виде гидратов индивидуальных кристаллических фаз. Изучен функциональный состав соединений, определены их кристаллографические характеристики, исследовано состояние и роль H_2O в формировании структуры.

Для получения соединений исследуемого ряда использовали скупит $UO_3 \cdot 2.25H_2O$ и раствор $M^{III}(NO_3)_3$, синтез проводился в гидротермальных условиях при $200^\circ C$. В этих условиях имеет место растворение скупита и одновременно с этим кристаллизация из раствора новой фазы $M^{III}U_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$.

Проведены рентгенометрические исследования полученных соединений. Каждая из дифрактограмм содержит близкие по положению и относительной интенсивности максимумы отражения, что позволяет считать все исследуемые полиуранаты полными кристаллографическими аналогами. В области малых углов 2θ присутствуют весьма интенсивные максимумы отражения, свидетельствующие о слоистом характере структуры. Для оценки функционального состава исследуемых полиуранатов и состояния в них

воды было проведено ИК-спектроскопическое исследование. Все спектры содержат одинаковое число близких по положению полос поглощения. Наличие характеристических полос в области валентных и деформационных колебаний свидетельствует о сохранении индивидуальности молекулярной H_2O . Слои вида $[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{4.5}]^{\delta-2\infty}$, содержащие полиэдры урана и в их составе уранильные группы, объединены в трехмерную решетку межслоевыми атомами редкоземельных элементов в координационном окружении молекулярной H_2O .

Для установления механизма дегидратации изучаемых полиуранатов и оценки места H_2O в их структуре было проведено термографическое исследование. В целом термограммы всех кристаллогидратов аналогичны. Их анализ показал наличие в структуре $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_3\text{O}_{10.5}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ двух слабосвязанных молекул H_2O , которые удаляются при температуре ниже 100°C . Последующее удаление четырех молекул H_2O происходит одностадийно при температуре $200\text{-}300^\circ\text{C}$ и сопровождается разрушением кристаллической решетки до аморфного состояния. Продукты дегидратации в виде аморфных оксидов UO_3 и $\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ взаимодействуют с образованием в интервале температур $600\text{-}800^\circ\text{C}$ новых кристаллических соединений состава $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_3\text{O}_{10.5}$.

Создание гидрогеля хитозана с антиоксидантными свойствами

Баранов И.А., Сиягина Д.Ю., Будруев А.В., Смирнова Л.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Дигидрокверцетин (ДКВ) – природное биологически активное вещество флавоноидного ряда растительного происхождения. ДКВ известен как эффективный антиоксидант, обладающий противовоспалительным, противоаллергическим и иммуностимулирующим действием [1,2]. Однако, применимость ДКВ ограничивается его низкой растворимостью в водных средах и связанной с этим пониженной способностью проникать в кровь и клетки. Задачу улучшения проникающей способности ДКВ можно решить с использованием биосовместимых полимеров-носителей. Перспективным в этом направлении является хитозан (поли[(1→4)-2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкопираноза]). Хитозан гипоаллергенен, обладает противомикробными, иммуностимулирующими и противовоспалительными свойствами и способен проникать в межклеточное пространство [3,4]. Получены различные композиции на основе хитозана (как средства доставки) с лекарственными препаратами от нано- и микрочастиц до непосредственно присоединенных к остову хитозана остатков лекарственных соединений [5,6].

Целью работы явилось создание гидрогеля хитозана, содержащего антиоксидант – ДКВ.

Гидрогель хитозана, содержащий ДКВ, был получен путем добавления раствора ДКВ в этаноле к раствору хитозана (в водной янтарной кислоте) с последующей сшивкой альдегидами при нагревании. Методом вискозиметрии

(на вискозиметре Геплера) было установлено, что резкое увеличение вязкости гидрогеля после сшивания происходит в узком интервале концентраций добавляемого альдегида. Определено критическое значение концентрации, с которой начинается резкое возрастание вязкости гидрогеля ($1.1 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Установлено, что система обладает устойчивостью вплоть до концентрации ДКВ 10^{-2} моль/л. Методом ВЭЖХ исследована кинетика диффузии ДКВ через целлюлозную мембрану в физиологический раствор. В настоящее время совместно с сотрудниками кафедры физиологии и биохимии человека и животных под руководством профессора Карягина А.С. исследуется биологическая активность полученного гидрогеля в условиях гипоксии и радиооблучения.

Литература

- [1]. Колхир В.К., Тюкавкина Н.А., Быков В.А. и др. Диквертин - новое антиоксидантное и капилляропротекторное средство. //Хим.-Фарм. журн., 1995, Т. 29, №9. С.61-64.
- [2]. Теселкин Ю.О., Жамбалова Б.А., Бабенкова И.В., Тюкавкина Н.А. Антиоксидантные свойства дигидрохверцетина // Биофизика, 1996. - 41, с. 620-624.
- [3]. Jayakumar R. et al. Biomaterials based on chitin and chitosan in wound dressing applications // Biotech. Adv., 2011, V. 29 P. 322-337.
- [4]. Dash M., Chiellini F., Ottenbrite R.M., Chiellini E. Chitosan—A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications // Progress in Polymer Science, 2011, V. 36. P. 981–1014.
- [5]. Pasanphan W., Chirachanchai S. Conjugation of gallic acid onto chitosan: An approach for green and water-based antioxidant // Carbohydrate Polymers, 2008, V. 72. P. 169–177.
- [6]. Sousa F., Guebitz G.M., Kokol V. Antimicrobial and antioxidant properties of chitosan enzymatically functionalized with flavonoids // Process Biochemistry 44 (2009) 749–756.

Получение композиционных материалов на основе ПВХ и наномодификаторов

Белов М.С., Обьедков А.М., Разов Е.Н., Москвичев А.Н., Захарычев Е.А., Рябов С.А., Семчиков Ю.Д.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Влияние характера структуры образуемой частицами углеродных нанотрубок (УНТ), терморасширенным графитом (ТРГ) и нанопорошками алмаза в композициях на основе поливинилхлорида (ПВХ), а так же структуры полимерной матрицы на механические свойства композиций было установлено при изучении свойств композиций переработанных методом пластификации. Работа посвящена исследованию зависимости структуры формируемой из

частиц УНТ, ТРГ, нанопорошками алмаза и прочностных характеристик ПВХ – композиций от количества вводимого наполнителя.

Максимальные значения напряжения при разрыве и относительного удлинения с увеличением на 40% и 43% соответственно получены при введении УНТ в количестве 0.04% от массы ПВХ.

Для проведения экспериментов были приготовлены композиции, содержащие ПВХ, пластификатор диоктилфталат (в соотношении 3:2), а также от 0.01% до 0.08% от массы ПВХ, наполнители УНТ, ТРГ и алмазный порошок. Для диспергирования ПВХ с нанодисперсными наполнителями применяли механическое и ультразвуковое воздействие (u/z) в совокупности с высокоскоростным перемешиванием смеси. Однако применение ультразвука при диспергировании модификатора существенно не повлияло на свойства конечного материала. Вероятно, что данный метод не обеспечивает эффективное разрушение агломератов и равномерное распределение наночастиц по всему объему матрицы.

Полученные снимки исследуемых образцов, с помощью сканирующей электронной микроскопии, указывают на отличие структуры эталона от наполненных образцов.

Методом импедансных измерений показано образование надмолекулярной структуры при введении алмазного порошка. Сделаны выводы, что описанный способ получения композитов приводит к образованию связи между полимерной матрицей и поверхностью нанонаполнителя.

Установлено изменение температуры стеклования у полученных композиционных материалов по сравнению с исходным эталоном.

Потенциальная поверхность реакции образования реактива Гриньяра на малых кластерах магния в вакууме

Беляев С.Н., Пантелеев С.В., Игнатов С.К.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Хотя реакция Гриньяра была открыта и качественно охарактеризована более ста лет назад, детали ее механизма продолжают оставаться предметом дискуссий. В частности, рассматриваются возможности протекания данной реакции на синглетной или триплетной ППЭ в зависимости от топологии поверхности металла или от размера металлических частиц. Эти вопросы особенно интересны, поскольку современные методы генерации кластеров дают возможность прямого проведения реакции на малых кластерах магния. В данной работе квантовохимическим методом исследуется взаимодействие молекулы EtBr в вакууме с кластерами магния Mg_4 - Mg_{12} , Mg_{20} , находящимися в синглетном и триплетном состояниях. Методом DFT (B3LYP/6-311++G(2d,2p)) оценены энергии координации этилбромиды на кластерах магния в вакууме, структуры образующихся комплексов, их термодинамические параметры и

колебательные частоты. Найдены переходные состояния и оценены энергии активации различных стадий, соответствующих радикальным и молекулярным каналам диссоциации координированного EtBr и отрыва атома Mg при образовании EtMgBr.

Квантовохимический расчет энергии образования кластеров магния Mg_n показывает, что устойчивость кластеров с ростом n увеличивается почти линейно. Возможно, этим объясняются экспериментальные наблюдения, в которых редко удается зарегистрировать частицы в равновесных условиях с $n < 20$. Неравномерность распределения атомных зарядов и спиновой плотности (для триплетных кластеров) увеличивается с ростом кластера и в кластерах с $n \geq 10$ достигает $\pm 1e$ и выше. Энергия координации EtBr на синглетных кластерах Mg_1 , Mg_2 , Mg_{10} , Mg_{12} оценивается в пределах 0.4-19.0 кДж/моль и увеличивается с размером кластера. Наибольшая энергия координации имеет место для кластеров Mg_{12} . Для кластеров Mg_2 были найдены точки пересечения синглетных (S) и триплетных (T) термов и оценены энергии этих точек. Энергия S-T пересечения составляет 63 кДж/моль, что почти совпадает с характерной энергией термической активации диссоциации координированного EtBr на этих кластерах (64 кДж/моль). Аналогичный квантовохимический расчет, проведенный для атома Mg показал, что энергия S-T пересечения составляет 82 кДж/моль, что на 39 кДж/моль ниже энергии термической активации диссоциации координированного EtBr на Mg_1 .

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (проект 11-03-00085).

Фотохромизм в системе поли-N-винилпирролидон – полиоксометаллат Березин Е.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Полиоксометаллаты (ПОМ) представляют собой перспективный класс неорганических и гибридных органо-неорганических материалов, имеющих широкий спектр применений в различных областях фундаментальной науки и в технологии. Особенно интересны они с точки зрения уникальных каталитических свойств, способностью служить основой для получения наноматериалов, биологически активных препаратов.

Нами изучены фотохимические превращения в многослойных системах, состоящих из чередующихся слоев ПОМ (12-фосфорномолибденовой кислоты, РОМ) и поли-N-винилпирролидона (ПВП, РVP), нанесенных на стеклянные подложки. Пленки формировались попеременным выдерживанием подложки в водных растворах ПВП и ПОМ. При облучении полученных материалов УФ светом мы наблюдали явление фотохромизма. Оно заключалось в нарастании поглощения в районе 700-800 нм (появление яркой синей окраски) при постепенном увеличении дозы облучения и исчезновении такого поглощения

при последующем нагревании.

На рис. 1 показаны изменения, наблюдаемые в УФ спектрах образца, состоящего из последовательных слоев ПВП и ПОМ, при увеличении времени облучения УФ светом.

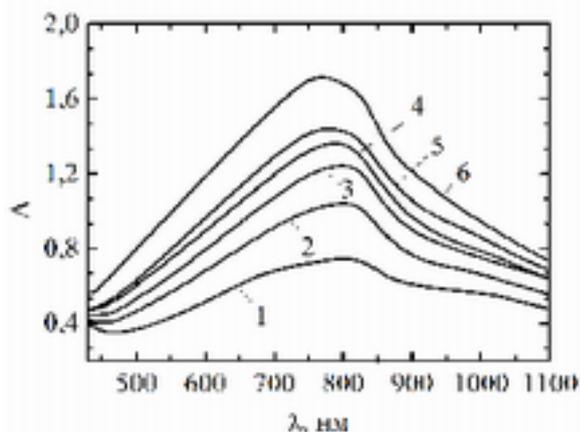
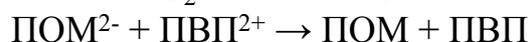
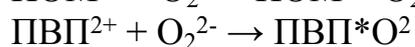
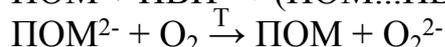
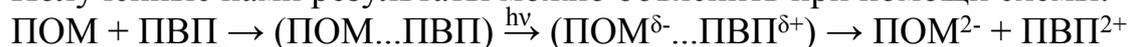


Рис. 1. Изменение спектров поглощения в двухслойной системе 12-фосфорномо-либденовая кислота (концентрация – 10^{-2} моль/л) – поли-N-винилпирролидон (концентрация – 10^{-3} моль/л) при облучении УФ светом:

1 – необлученный образец, 2, 3, 4, 5, 6 – образец, облученный в течение 1, 3, 4, 5, 10 мин соответственно (интенсивность – 22 мВт/см^2).

При нагревании интенсивность синей окраски начинает уменьшаться. Уменьшение поглощения при нагревании свидетельствует о термической дезактивации окрашенной формы ПОМ.

Полученные нами результаты можно объяснить при помощи схемы:



Полученные нами результаты можно использовать для создания фотохромных материалов для регистрации информации. Они будут обладать яркой эмиссией и большим числом обратимых фотохромных превращений.

Фотометрическое определение германия (IV) в насыщенных водных растворах ураногерманатов щелочных элементов

Захарычева Н.С., Богова Н.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Ураногерманаты принадлежат к ряду соединений с общей формулой $M^I \text{HGeUO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где M^I – Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 . Они представляют собой кристаллические вещества со слоистой структурой, характеризуются высокой термической и химической устойчивостью. Соединения этого ряда могут осаждаться из растворов при попадании урана техногенного происхождения в окружающую среду, тем самым, ограничивая миграцию радионуклидов. Для установления гидролитической устойчивости ураногерманатов требуются высокочувствительные методики анализа водных растворов на содержание всех элементов, входящих в состав соединений. В связи с этим целью данного исследования явилась разработка методики определения Ge(IV) в водных растворах и ее применение для изучения растворимости ураногерманатов.

В аналитической химии Ge(IV) наибольшее значение имеют фотометрические методы, основанные на поглощении восстановленной германиймолибденовой гетерополикислоты (ГПК). Метрологические характеристики методики определения Ge(IV) зависят от природы и концентрации восстановителя и кислотности среды. В данной работе для перехода «желтой» формы ГПК в «синюю» использовали слабый восстановитель - аскорбиновую кислоту, что позволило достичь наибольшей чувствительности определения за счет избирательного восстанавливания ГПК. Образование и восстановление ГПК происходит в кислой среде. Установлено, что наибольший коэффициент чувствительности обеспечивает использование 0.12 М HNO₃. Однако образование в этих условиях нескольких модификаций «синей формы» ГПК, обладающих различными оптическими свойствами, приводит к плохой воспроизводимости результатов анализа и повышению предела обнаружения. Для стабилизации β-формы, характеризующейся наибольшим поглощением и обеспечивающей максимальную чувствительность определения, предложено увеличивать концентрацию кислоты в реакционной смеси до 3,5 М путем добавления концентрированной HNO₃ на последнем этапе анализа непосредственно перед измерением оптической плотности. Это позволяет добиться хорошей воспроизводимости результатов и снизить предел обнаружения на два порядка по сравнению с литературным.

С помощью методик исследовано состояние ураногерманатов щелочных элементов в водных растворах. Показано, что в целом они устойчивы в интервале рН от 4 до 12. В кислых средах при рН < 2.7-4 происходит деструкция ураногерманатов с образованием оксида германия, в щелочных средах при рН ≥ 11.4-12.6 структура ураногерманатов начинает разрушаться из-за образования менее растворимых диуранатов соответствующих элементов M₂U₂O₇. Наименьшая растворимость ураногерманатов наблюдается в интервале рН 10÷11.5, что соответствует оптимальным условиям синтеза этих соединений и составляет величину порядка 10⁻⁷÷10⁻⁶ моль/л.

**Капиллярный способ сбора экстракта при микроэкстракционном
концентрировании примесей из воды**

Бочкарева Л.В., Савельева О.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Микроэкстракция, особенно способ с диспергированием экстрагента, является экономически и экологически более выгодным методом: позволяет проводить высокоэффективное концентрирование с использованием микроколичеств экстрагента за промежутки времени порядка нескольких минут.

Наибольшие успехи микроэкстракционного концентрирования с диспергированием экстрагента достигнуты с применением экстрагентов большей, чем анализируемые водные растворы плотности. Из экстрагентов с меньшей, чем у воды, плотностью применяются спирты $C_{10} - C_{12}$, а также *n*-гексадекан с температурами плавления на уровне комнатной ($7-25^{\circ}C$). После перевода экстракта в твердую фазу, его можно отделить от раствора и подвергнуть анализу [1]. К сожалению, этот метод практически не реализуется с применением классических экстрагентов (углеводороды C_5-C_{10} , бензол и его гомологи). Это связано с тем, что микрообъемы «легких» экстрагентов распределяется по поверхности воды в виде тончайшей пленки, которую затруднительно собрать для анализа.

Изучены возможности применения различных экстрагентов с меньшей, чем у воды плотностью. Предложен метод капиллярного выделения экстрактов. Этот метод позволяет эффективно применять для концентрирования примесей с диспергированием растворителя с меньшей, чем у воды, плотностью.

На примере концентрирования летучих хлорорганических соединений, полихлорированных бифенилов и полиароматических углеводородов продемонстрирована высокая эффективность метода – достигнуты коэффициенты концентрирования 30–350, пределы обнаружения составили $1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-6}$ мг/л.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 11-03-00524-а.

Литература

[1]. Leong M.-I., Huang S.-D. // J. Chromatogr. A. 2008. Vol. 1211. P. 8-12.

Влияние малых добавок ароматических соединений на адгезионную прочность клеевого шва

Верховых Р.А., Додонов В.А., Гущин А.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

В научной группе кафедры органической химии ННГУ в 1982-1990 годах были впервые разработаны двухкомпонентные акрилатные клеевые композиции, защищённые в шести авторских свидетельствах, включающие акрилатную клеевую основу, а в качестве отвердителя использующие комплекс триалкилборана с гексаметилендиамином. Данные системы позволяют эффективно склеивать термопласты с низкой поверхностной энергией при комнатной температуре без предварительной обработки поверхности физическими или химическими методами. Такого типа клеевые композиции всё более широко используются в автомобильной, авиационной и других отраслях промышленности.

Первостепенное значение для успешного применения клеевых композиций имеет увеличение их адгезионной прочности.

Отвердителем, фактически, выступает система триалкилборан-диоксиген, которая, как известно, генерирует кислород- и углеродцентрированные радикалы. Акрилатная клеевая основа включает ряд акриловых мономеров, и в качестве внутреннего пластификатора используется бутилакрилат, а органическим наполнителем служит ДАКРИЛ 90.

Склеивание образцов поливинилхлорида проводили внахлест, без предварительной обработки поверхности. Для сравнения была использована стандартная акрилатная клеевая композиция, в которую вводили стирол и бензол в концентрациях от 0.5 до 2.5% по массе.

В сравнении с исходной клеевой композицией (значение адгезии 7МПа) введение стирола дало максимальное значение адгезии 9.2МПа (1.5%), бензола 7.3 МПа (2%).

Таким образом, введение малой добавки стирола оказывает положительное влияние на адгезионную прочность клеевого шва, введение бензола существенного влияния.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ФЦП «Кадры» (НК 536Р_26 ГК П838).

Источники систематических погрешностей при газохроматографическом определении эфиров фталевой кислоты

Волкова В.В., Крылов В.А.

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского

ПДК диалкилфталатов составляют 3.0 – 0.008 мг/л для питьевой воды и 3.0 – 0.007 мг/м³ для воздуха, поэтому эти соединения необходимо контролировать высокочувствительными методами. Эфиры фталевой кислоты распространены в окружающей среде и входят в состав материалов лабораторной аппаратуры, так как являются основными пластификаторами полимеров. В связи с этим при анализе воды, воздуха и растворителей велика вероятность возникновения систематических погрешностей определения фталатов.

В настоящем исследовании установлены источники, формирующие систематические погрешности при газохроматографическом определении эфиров фталевой кислоты. По нашим данным основной источник погрешностей связан с поступлением диалкилфталатов в газ-носитель из септы испарителя. Нами показано, что значения скорости поступления дибутилфталата, при контакте септы с жидким четыреххлористым углеродом, из септы Thermo Finnigan (31303211 и 313G3211-1), SGE AUTO-SEP Pkt.25 BATCH CO5-01, Agilent (5080-8894, 5183-4759 и 5183-4757) и септы отечественного производства составляют $8 \cdot 10^{-8}$ – $2 \cdot 10^{-3}$ мг·см⁻²·мин⁻¹, а бис-(2-этилгексил) фталата – $3 \cdot 10^{-7}$ – $3 \cdot 10^{-3}$ мг·см⁻²·мин⁻¹. Кроме этого, поступление фталатов в анализируемые образцы возможно из уплотнений для крышек емкостей и

виал. Коммерчески доступные вспомогательные вещества, применяемые в газохроматографическом анализе также могут содержать диалкилфталаты. Наиболее часто присутствующие фталаты – дибутилфталат и бис-(2-этилгексил)фталат. Их концентрация в промышленных растворителях находится обычно в интервале 10^{-5} – 10^{-6} % масс. Еще один важный источник формирования систематической погрешности связан с нестабильностью образцов сравнения и анализируемых водных растворов. При нахождении эфиров фталевой кислоты в водной среде происходит их гидролиз, что ведет к заниженным результатам анализа.

В настоящем исследовании приводятся данные, показывающие, что использование септы Agilent 5183-4757 и специальной насадки для испарителя фирмы Merlin позволяет практически полностью устранить поступление диалкилфталатов в газ-носитель. Доочистка растворителей релейской дистилляцией со скоростью испарения $n \cdot 10^{-4}$ г·см⁻²·сек⁻¹ дает возможность снижать содержание фталатов до приемлемого уровня.

При учете всех факторов, формирующих систематические погрешности, достигнуты пределы газохроматографического обнаружения диметилфталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бис-(2-этилгексил)фталата и динонилфталата с микроэкстракционным концентрированием - 10^{-5} - 10^{-6} мг/л.

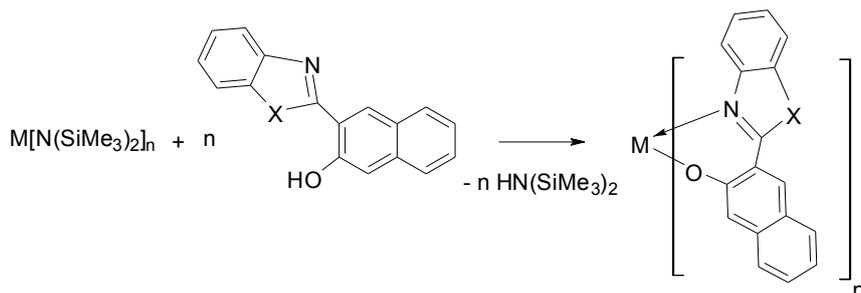
Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 11-03-00524-а).

Синтез и люминесцентные свойства 3-(1,3-бензоксазол-2-ил)нафт-2-ольных и 3-(1,3-бензотиазол-2-ил)нафт-2-ольных комплексов Li, Zn, Sc, Sm, Eu, Tb и Dy

Ворожцов Д.Л., Пушкарев А.П., Бурин М.Е., Кузьяев Д.М.

Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук

С целью поиска эффективных эмиттеров для OLED устройств впервые синтезированы 3-(1,3-бензоксазол-2-ил)нафт-2-ольные (NpooH) и 3-(1,3-бензоксатиазол-2-ил)нафт-2-ольные (Npson) комплексы Li, Zn, Sc, Sm, Eu, Tb и Dy реакциями силиламидов соответствующих металлов с нафтолами NpooH и NpsonH в среде ТГФ и ДМЭ соответственно. Полученные комплексы – относительно устойчивые на воздухе порошки, возгоняются в вакууме без разложения.



$M = \text{Li} (n=1); \text{Zn} (n=2); \text{Sc}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy} (n=3); X = \text{O}, \text{S}$

В спектрах фотолюминесценции (ФЛ) комплексов $\text{Li}(\text{Npoo})_2$, $\text{Zn}(\text{Npoo})_2$, $\text{Sc}(\text{Npoo})_3$ и $\text{Dy}(\text{Npoo})_3$ наблюдается одна полоса свечения лигандов в области 510-530 нм. В спектрах ФЛ $\text{Li}(\text{Npso})_2$, $\text{Zn}(\text{Npso})_2$, $\text{Sc}(\text{Npso})_3$, $\text{Sm}(\text{Npso})_3$, $\text{Eu}(\text{Npso})_3$, $\text{Tb}(\text{Npso})_3$ и $\text{Dy}(\text{Npso})_3$ та же полоса сдвинута в коротковолновую область на 100 нм. В спектрах $\text{Zn}(\text{Npso})_2$ и $\text{Sc}(\text{Npso})_3$, кроме того, наблюдается вторая полоса с максимумом в области 530-560 нм. В спектре $\text{Li}(\text{Npso})_2$ наблюдается две дополнительных полосы около 530 и 585 нм.

Электролюминесцентные (ЭЛ) свойства полученных комплексов определялись на трехслойных OLED-ячейках, конфигурации ITO/TPD/Complex/Bath/Yb, где TPD – N,N'-дифенил-N,N'-бис(3-метилфенил)-1,1'-бифенил-4,4'-диамин – дырочно-транспортный слой, Bath – 4,7-дифенил-1,10-фенантролин – дырочно-блокирующий слой. Спектры ЭЛ всех соединений (кроме комплекса Tb) содержат только полосу лиганд-центрированной эмиссии в области 530-570 нм. Спектры ЭЛ $\text{Tb}(\text{Npoo})_3$ и $\text{Tb}(\text{Npso})_3$ содержат две полосы с максимумами при 535, 575 нм (в виде плеча от основной полосы) и 586, 626 нм, соответственно. На комплексе $\text{Sc}(\text{Npoo})_3$ получена максимальная среди всех органо-скандиевых электролюминофоров яркость – 8500 кд/м² при 18 В, что делает это соединение перспективным эмиссионным материалом для конструирования OLED-приборов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 10-03-00190, 11-03-97037р).

Чистота объекта в химико-термодинамической модели формирования элементного состава

Гаврин С.А., Степанов В.М.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

При получении, анализе и хранении высокочистых веществ (ВЧВ) большое значение имеет вопрос об оценке содержания различных элементов в окружающей среде. Геохимические законы дают качественную возможность представить соответствующую картину.

1. Закон Кларка-Вернадского. Развита в настоящее время до закона Аренса. Известны приложения, использованные на Выставке-коллекции
2. Закон Гольдшмидта-Ферсмана. Детали (см. лямбда-закон). Развивается в настоящее время.

В данной работе используется модель образования элементов, позволяющая установить связь их распространённости с зарядом ядер в полуфеноменологическом варианте. Рассмотрен пример литосферы, т.е. той

части окружающей среды, которое оказывает заметное влияние на среду хранения образцов высокочистых веществ.

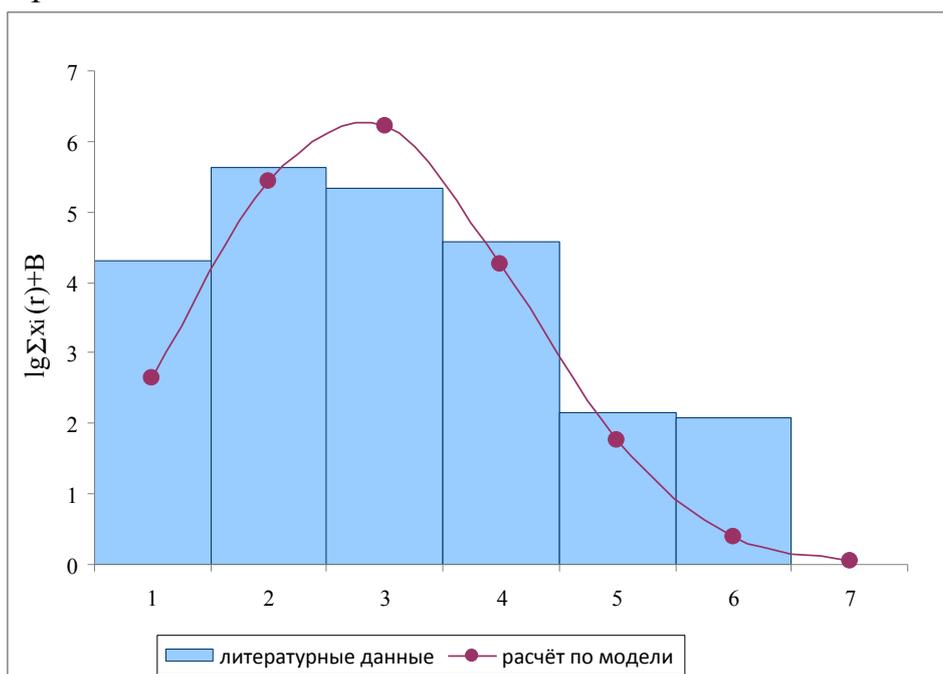


Рис. 1. Распространённость элементов в литосфере в координатах $\lg \Sigma x_i + B$, N_i , где x_i - концентрация компонента в ат. процентах, N_i - номер периода.

Литература

- [1]. А. А. Кист Феноменология биогеохимии и бионеорганической химии. Ташкент: ФАН, 1987.
- [2]. Д. А. Родионов Функции распределения содержания элементов и минералов в изверженных горных породах. Москва: Наука, 1964.

Термодинамические свойства бис-(η^6 -этоксибензил)хром фуллерида C_{60} Газя Е.В., Маркин А.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Изучение донорно-акцепторных комплексов фуллерена, в которых молекулы C_{60} выполняют роль сильного акцептора, продиктовано поиском новых уникальных материалов. Эти материалы проявляют интересные оптические, электропроводящие и магнитные свойства [1–2]. Наиболее часто синтезировались и изучались фуллереновые комплексы, имеющие в качестве донорных заместителей ароматические углеводороды [2]. В результате при исследовании термического поведения фуллеридов бис(арен)хрома была обнаружена низкотемпературная димеризация анион-радикалов фуллеренов при охлаждении.

Впервые методами прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии изучена температурная зависимость теплоемкости кристаллического бис-(η^6 -этоксibenзил)хром фуллерида $[(\eta^6-(\text{EtOBz}))_2\text{Cr}]^{\bullet+}[\text{C}_{60}]^{\bullet-}$ в интервале 6–350 К с погрешностью, в основном, ± 0.2 %. Впервые методом электронного парамагнитного резонанса исследована зависимость параметров сигнала ЭПР бис-(η^6 -этоксibenзил)хром фуллерида от температуры в интервале 120–350 К. В области 250–320 К при нагревании выявлено обратимое эндотермическое превращение, обусловленное диссоциацией димера $(\text{C}_{60}^-)_2$ и образованием фуллерида $[(\eta^6-(\text{EtOBz}))_2\text{Cr}]^{\bullet+}[\text{C}_{60}]^{\bullet-}$; оценены и проанализированы его стандартные термодинамические характеристики. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции: теплоемкость, энтальпия, энтропия и функция Гиббса димера фуллерида в области от $T \rightarrow 0$ до 250 К и мономерного комплекса $[(\eta^6-(\text{EtOBz}))_2\text{Cr}]^{\bullet+}[\text{C}_{60}]^{\bullet-}$ в интервале 320–350 К. Сопоставлены стандартные термодинамические свойства исследуемого фуллерида, изученного ранее фуллерида $[(\eta^6-(\text{EtOPh}))_2\text{Cr}]^{\bullet+}[\text{C}_{60}]^{\bullet-}$, нейтрального димера $(\text{C}_{60})_2$ и фуллерита C_{60} .

Низкотемпературная теплоемкость проанализирована на основе теории теплоемкости твердых тел Дебая и мультифрактальной модели. В результате определены значения фрактальной размерности D , характеристических температур и сделаны некоторые заключения о топологической структуре фуллерида.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук (МК 2228.2011.3).

Литература

- [1]. Фуллерены / Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. М.: Издательство «Экзамен», 2004. 688 с.
- [2]. Fullerenes: Chemistry and Reactions / Hirsch A., Brettreich M. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, 2005. p. 383.

Особенности гидрирования тетрахлорида германия

Галкин М.С., Зеленцов С.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Основными источниками высокочистого германия в микро- и оптоэлектронике являются моногерман и его хлоропроизводные соединения $\text{GeH}_{(4-n)}\text{Cl}_n$ ($n=0-4$). Существующие химические методы синтеза данных соединений германия приводят к загрязнению конечного продукта трудноудаляемыми примесями [1]. Поэтому необходима разработка новых методов получения германов, например, гидрированием хлорида германия (IV) с участием атомарного водорода и/или хлора.

Химическую схему гидрирования GeCl_4 исследовали с использованием современных квантово-химических методов UQCISD(FC), UMP2(FC) и UB3LYP. Для представленных ниже стадий гидрирования GeCl_4 (1,3) были рассчитаны энергии активации (ΔE_A : $\Delta E_{\text{пр}}$ и $\Delta E_{\text{обр}}$), стандартные энтальпии реакции ($\Delta_r H^\circ$, $p=0.1013$ МПа, $T=298\text{K}$, газовая фаза) и энергии разрыва связей (E_b) (Табл.1, 2). Для расчёта $\Delta_r H^\circ$ использовались данные работы [2].

Реакция между H_2 и GeCl_4 малоприспособна для получения $\text{GeH}_{(4-n)}\text{Cl}_n$ ($n=0-4$). Но интенсивная атомизация молекулярного водорода позволит увеличить выход данных хлоридов и гидридов германия. В этом случае образование моногермана и его хлоропроизводных соединений будет протекать по механизму радикального замещения атома хлора на атом водорода:

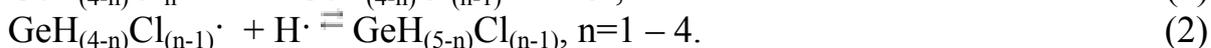


Таблица 1

ΔE_A , $\Delta_r H^\circ$ и E_b для реакций $\text{GeH}_{(4-n)}\text{Cl}_n$ ($n=1-4$) с $\cdot\text{H}$

Элементарная реакция	$\Delta_r H^\circ$, ккал·моль ⁻¹	ΔE_A , ккал·моль ⁻¹		E_b , ккал·моль ⁻¹
		Прямая	Обратная	
$\text{GeCl}_4 + \cdot\text{H}$	-9.8	12.05	23.55	92.12
$\text{GeCl}_3\text{H} + \cdot\text{H}$	-7.2	13.30	21.00	93.56
$\text{GeCl}_2\text{H}_2 + \cdot\text{H}$	-5.6	14.37	20.93	95.16
$\text{GeClH}_3 + \cdot\text{H}$	-2.4	14.10	21.42	95.01

Реакции $\text{GeH}_{(4-n)}\text{Cl}_n$ ($n=1-4$) с атомом водорода, протекающие по пути разрыва связи $\text{Ge}-\text{Cl}$, имеют близкие значения энергий активаций. Данные реакции являются экзотермическими и протекают в прямом направлении.

Разрыв связи $\text{Ge}-\text{Cl}$ может происходить не только под влиянием атомарного водорода, но и под действием не менее активной частицы – атома хлора:

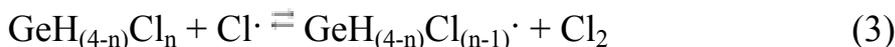


Таблица 2

ΔE_A , $\Delta_r H^\circ$ и E_b для реакций $\text{GeH}_{(4-n)}\text{Cl}_n$ ($n=1-4$) с $\cdot\text{Cl}$

Элементарная реакция	$\Delta_r H^\circ$, ккал·моль ⁻¹	ΔE_A , ккал·моль ⁻¹	
		Прямая	Обратная
$\text{GeCl}_4 + \cdot\text{Cl}$	35.4	63.84	30.85
$\text{GeCl}_3\text{H} + \cdot\text{Cl}$	38.0	68.34	29.10
$\text{GeCl}_2\text{H}_2 + \cdot\text{Cl}$	39.6	70.20	25.89
$\text{GeClH}_3 + \cdot\text{Cl}$	42.8	72.52	27.95

ΔE_A прямых реакций $\text{GeH}_{(4-n)}\text{Cl}_n$ ($n=1 - 4$) с $\cdot\text{Cl}$ имеют сравнительно высокие значения, что говорит о протекания таких реакций либо при высоких температурах, либо в присутствии катализатора. Следовательно, участие атома хлора в процессах дегалогенирования хлоридов германия незначительно.

Учитывая малую стабильность GeCl_2H_2 и GeClH_3 , а также малые ΔE_A процессов разрыва связей $\text{Ge} - \text{H}$ под действием атома водорода (около $3.16 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ [3]), можно заключить, что практический интерес представляют только реакции GeCl_4 с $\cdot\text{H}$. Следовательно, основным продуктом реакции GeCl_4 с атомом водорода, без учёта влияния твёрдой поверхности и при сравнительно низкой температуре, является GeCl_3H . Данные выводы находятся в согласии с результатами экспериментальных работ [4,5].

Литература

- [1]. Г.Г. Девярых, А.В. Гусев, В. М. Воротынцев, *Высокочистые вещества*, 1988, 1, 6.
- [2]. R.D. Pablo, J.C. Carlos, *J. Phys. Chem. A*, 2008, 112, 6198.
- [3]. Q. Zhang, Y. Gu, S. Wang, *J. Phys. Chem. A*, 2003, 107, 3884.
- [4]. T. Yasuo, I. Hiromu, *J. Electrochem. Soc.*, 1988, 135, 1539.
- [5]. K.J. Miller, M.J. Grieco, *J. Electrochem. Soc.*, 1964, 111, 1099.

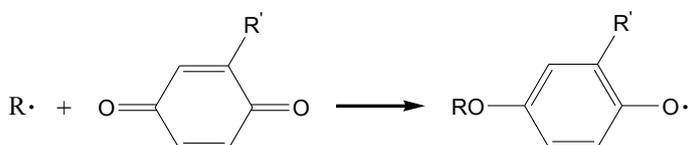
Кинетика полимеризации с участием комплексного радикального инициатора

Галкин Р.В., Додонов В.А., Старостина Т.И., Игнатов С.К.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

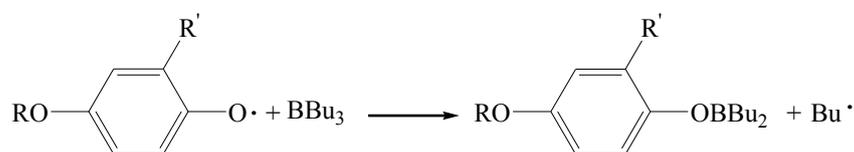
Одним из наиболее распространенных методов получения полимеров винилового ряда, в том числе полиметилметакрилата (оргстекла), является радикальная полимеризация. Важнейшими задачами при этом остаются снижение гелевого эффекта и ускорение производственного цикла процесса полимеризации.

Для проведения контролируемой радикальной полимеризации ММА в блоке, в работе предложена комплексная радикальная иницирующая система, включающая динитрил азобисизомаляной кислоты, алкилбораны (три-*n*-бутилбор и ди-*n*-бутилбутоксидбор) и *n*-хиноны. Интерес к этой комплексной радикальной иницирующей системе состоит в том, что её компоненты участвуют во всех элементарных стадиях процесса полимеризации.

Хиноны, являясь эффективными ингибиторами радикальной полимеризации, в присутствии алкилборанов выступают эффективными передатчиками реакционных цепей.



За счет этого на начальных участках полимеризация идет под действием как цианизопропильных, так и бутильных радикалов. Последние получают при взаимодействии образующихся арилоксильных радикалов, с последующим S_{R2} замещением на атоме бора алкилборана.



R – радикал роста.

Благодаря лабильным СО-связям получающихся концевых и внутренних R–Ar–O–BR₂-фрагментов, наряду с классическим радикальным механизмом также реализуется полимеризация по механизму обратимого ингибирования.

Были проведены квантово-химические расчеты, которые подтверждают возможность реализации данного механизма.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ФЦП «Кадры», мероприятие 1.2.1., проект № НК-536П_26 (П 838).

Применение газовой экстракции при определении НДМГ в атмосферном воздухе

Гареев Д.Р., Самсонова Л.Е., Хмелева М.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Несимметричный диметилгидразин (НДМГ) – вещество первого класса опасности, являющееся компонентом ракетного топлива. При обращении с ним НДМГ может попадать в объекты окружающей природной среды, в частности в воздух. Предельно допустимая концентрация (ПДК) НДМГ в атмосферном воздухе составляет $1 \cdot 10^{-3}$ мг/м³.

Нами предложена методика газохроматографического определения НДМГ в атмосферном воздухе. Методика анализа должна обеспечивать определение содержания НДМГ в атмосферном воздухе населенных мест и санитарно-защитной зоне (СЗЗ) по крайней мере, в 2 раза ниже предельно допустимых концентраций. Увеличение чувствительности хроматографического метода может быть достигнуто за счет оптимизации условий анализа и отбора проб.

Отбор проб воздуха проводят на стандартные стеклянные трубки марки СТ-212, наполненные стеклянной крошкой (0.5-1 мм) с нанесенной на них пленкой серной кислоты. В процессе отбора несимметричный диметилгидразин реагирует с H₂SO₄ с образованием нелетучих, устойчивых сульфосолей. Эффективность улавливания НДМГ в трубках зависит от скорости продувания воздуха. Установлено, что максимальная сорбция этого вещества (не менее чем

95%) достигается при скорости воздушного потока через сорбционные трубки, не превышающей 2.5 л/мин.

Газохроматографический анализ проб осуществляют с применением метода газовой экстракции. Для этого образовавшуюся соль амина смывают с сорбционных трубок небольшим количеством дистиллированной воды (3 мл) в герметичный стеклянный флакон, наполненный твердым КОН и выдерживают в термостате. В этих условиях из сернокислой соли амина образуется НДМГ, который переходит в газовую фазу. 1 см³ газовой фазы вводят в колонку хроматографа и определяют количественно НДМГ с использованием термоионного детектора.

В процессе исследования определено оптимальное количество КОН и время термостатирования пробы.

Вольтамперометрическое исследование карборановых комплексов рутения

Гераськина Е.В., Гришин И.Д.

Научно-исследовательский институт химии

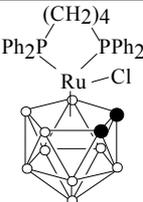
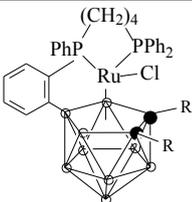
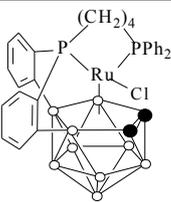
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Изучение металлоорганических катализаторов контролируемой радикальной полимеризации методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) дает важную информацию о связи между его строением и способностью регулировать рост цепи. В данной работе нами проведен анализ значений окислительно-восстановительных потенциалов рутенакарборанов, являющихся активными катализаторами полимеризации метилметакрилата и стирола.

Структура изученных рутенакарборанов, а также значения окислительно-восстановительных потенциалов, полученных при анализе циклических вольтамперограмм металлокомплексов приведены в таблице.

Таблица

Структура и электрохимические характеристики парамагнитных кллозо-карборановых комплексов рутения

Структура комплекса				
	1	2: R = H	3: R = CH₃	4
E _p [Ru] относительно Fc/Fc ⁺ , мВ	-293	-335	-456	-396
E _p (Fc/Fc ⁺) относительно Ag/AgCl, мВ	413	418	409	404

Рассматриваемые комплексы рутения претерпевают обратимый окислительно-восстановительный переход в диапазоне $-290 \div -460$ мВ относительно потенциала окисления ферроцена. Отмечено, что введение в C_2V_9 -нидо-карборановый лиганд метильных заместителей приводит к уменьшению потенциала окисления (соединения 2 и 3), что объясняется донирующим эффектом метильных групп. Увеличение перекрывания орбиталей атомов фосфора и рутения, наблюдаемое при образовании ортоборированных связей между фенильным кольцом дифосфина и карборановым фрагментом комплекса, хорошо коррелирует с последовательным уменьшением значения электродного потенциала в ряду металлокомплексов ($1 > 2 > 4$).

Сопоставительный анализ результатов электрохимических исследований и сведений о каталитической активности рутенокарборанов в АTRP показал, что комплексы с орто-циклоборированными фрагментами, характеризующиеся меньшими значениями потенциалов окисления, являются более эффективными катализаторами полимеризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», ГК № 16.740.11.0593).

Биодеградация композиций на основе поливинилхлорида и крахмала

Глаголева А.А., Шустиков А.Ю., Мочалова А.Е., Смирнова О.Н.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Идея создания биоразлагаемых материалов находится в центре внимания ученых всего мира уже более 30 лет, однако наиболее интенсивные исследования в этой области начали проводиться в последнее десятилетие.

Термин биоразлагаемые пластики включает в себя широкую гамму полимеров, способных при соответствующих условиях разлагаться на безвредные для природы компоненты. Наиболее простым и дешевым способом создания биоразрушаемых полимерных композиций является использование смесей пластмасс с различными добавками. Особый интерес в качестве добавок вызывает крахмал – природный полимер, инициирующий процесс биодеструкции, как наиболее дешевый вид сырья [1-4]. Скорость разложения биополимерных материалов зависит от ряда факторов: химических (кислород воздуха, вода), физических (солнечный свет, тепло) и биологических (бактерии, грибы, дрожжи, насекомые). Эти факторы действуют синергитически и, в конечном счете, приводят к фрагментации полимера за счет деструкции макромолекул и превращения их в низкомолекулярные соединения, способные участвовать в естественном круговороте веществ в природе.

Целью настоящей работы явилось создание композиций на основе поливинилхлорида (ПВХ) и крахмала и исследование их биодеградации под действием микромицетов.

Композиции на основе ПВХ и крахмала получали по пластизольной технологии с использованием в качестве пластификатора диоктилфталата. Оценку грибостойкости полимерных материалов и их компонентов проводили по ГОСТу 9.049 по интенсивности развития грибов на образцах [5] и изменению их физико-механических свойств. Было показано, что степень обрастания полученных композиций, содержащих 33% крахмала, достигает 4-5 баллов (*aspergillus oryzae*, *aspergillus terreus*, *penicillium chrysogenum*). Исследование физико-механических свойств проводили на разрывной машине ZWIC Z005. В результате биоразрушения деформация уменьшилась с 28% до 4%, а прочность образцов увеличилась с 3.5 до 7 МПа.

Литература

- [1]. О. И. Волостнова, Р. Н. Исмаилова, А. В. Селиванов. Биоразлагаемые пластики – будущее упаковки;
- [2]. Г. Р. Тимирбаева. Биоразлагаемые полимеры. Тенденции развития рынка.
- [3]. *Bastioli, C. Handbook of Biodegradable Polymers/c. Bastioli. – Rapra Technolgy Limited, 2005. P. 545.*
- [4]. *Chiellini, E. Recent Advances in Biodegradable Polymers and Plastics/E. Chiellini, I. Meisel. –Wiley, John & Sons, 2003. – pp 466.*
- [5]. ГОСТ 9.049-91 «Материалы полимерные и их компоненты». Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. М.: Издательство стандартов, 13с.

Новые фосфаты структурного типа $\text{Na}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$ (NZP) с лантаноидами – аналогами актиноидов и продуктов ядерного деления.

Кристаллохимическое моделирование, синтез, фазообразование

Головкина Л.С.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Важной проблемой современного материаловедения является разработка материалов для хранения радиоактивных отходов. При разработке таких материалов интерес представляют комплексные фосфаты со структурой $\text{Na}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$ (NZP), в состав которых могут входить лантаноиды и актиноиды совместно. Включение лантаноидов в состав таких соединений может моделировать иммобилизацию их радиоактивных изотопов – продуктов ядерного деления, а также присутствующих в высокоактивных отходах актиноидов. Соединения лантаноидов, изотопы которых обладают высокими эффективными сечениями захвата нейтронов, представляют также интерес в качестве основы нейтронопоглощающих материалов.

В настоящей работе принципы кристаллохимического моделирования положены в основу формирования сложных соединений с тетраэдрическими оксоанионами (PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) с ожидаемой структурой типа NZP, содержащих в своем составе лантаноиды Nd и Er, различающиеся величинами ионных

радиусов ($r_{Nd^{3+}}=0.98\text{Å}$, $r_{Er^{3+}}=0.89\text{Å}$), с предполагаемым вхождением их в разные кристаллографические позиции структуры.

С целью установления возможных для изучаемой структуры соотношений Nd и Er в соединениях (фосфатах, фосфато-сульфатах) использовали приемы гетеровалентных замещений катионов в системе Nd (в полости) и Er, Zr (в каркасе): а) при постоянной анионной части каркаса: $(PO_4)_3$, б) при изменении анионной части каркаса: $(PO_4)_3$, $(PO_4)_2SO_4$, $PO_4(SO_4)_2$. Такие соединения имели составы: $Nd_{1/3}[Zr_2(PO_4)_3]$, $Nd_{5/12}[Er_{1/4}Zr_{7/4}(PO_4)_3]$ (Nd : Er = 10 : 6), $Nd_{1/12}[Er_{1/4}Zr_{7/4}(PO_4)_2(SO_4)]$ (Nd : Er = 2 : 6), $Nd_{1/3}[Er_2(PO_4)(SO_4)_2]$ (Nd : Er = 1 : 6), $Nd_{1/4}[Er_{7/4}Zr_{1/4}(PO_4)(SO_4)_2]$ (Nd : Er = 1 : 7), и являлись объектами настоящего исследования. Предстояло их получить и исследовать методом рентгенографии.

Синтез был основан на золь-гель процессах, в том числе с использованием высаливателя (C_2H_5OH) и включал стадии сливания реагентов, гелеобразования, высушивания геля при $90^\circ C$ с последующей высокотемпературной обработкой осадка при $T = 600, 700, 800$ и $900^\circ C$ (на каждой стадии в течение 20 часов). Анализ фаз на всех стадиях проводили на рентгеновском дифрактометре LabX XRD-6000 (фирма Shimadzu, Япония); $\lambda = 1.54078\text{Å}$.

По результатам анализа установлено образование фаз NZP при $T = 850^\circ C$ для соединений состава $Nd_{1/3}[Zr_2(PO_4)_3]$, $Nd_{5/12}[Er_{1/4}Zr_{7/4}(PO_4)_3]$ (Nd : Er = 10 : 6), $Nd_{1/12}[Er_{1/4}Zr_{7/4}(PO_4)_2(SO_4)]$ (Nd : Er = 2 : 6). Для веществ других составов наблюдали образование смеси фаз. Наибольшее соотношение Nd и Er (в полости и каркасе) соответствовало величине 5 : 3.

Максимальное число занятых неодимом позиций в полости составило 5/12. В литературе известно вхождение неодима в межкаркасные позиции с заселенностью 1/3.

Соединения с тетраэдрическими оксоанионами (PO_4^{3-} , SO_4^{2-}), содержащие совместно разноразные катионы лантаноидов, получены в настоящей работе впервые. Принципы кристаллохимического моделирования на примере таких соединений реализованы.

Получение акриловых термостойких анаэробных адгезивов

Гончарова О.С., Аронович Д.А., Хамидулова З.С., Ширшин К.В.

Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров

им. академика В.А. Каргина с опытным заводом

г. Дзержинск Нижегородской обл.

На современном этапе развития техники все более востребованными становятся акриловые адгезивы, способные сохранять свою работоспособность при повышенных температурах. Подавляющее большинство выпускаемых промышленностью акриловых анаэробных композиций сохраняют работоспособность в диапазоне температур от -60 до $+150^\circ C$. Обычно

для увеличения рабочего температурного интервала акриловых адгезивов применяются термостойкие добавки различной природы.

В данной работе для повышения температуры эксплуатации изделий были использованы низко- и высокомолекулярные соединения, содержащие имидные группы. Добавки N-замещенных имидов малеиновой кислоты (малеимид, N-о-толилмалеимид) вводились в модельные композиции адгезивов на основе олигоуретанаакрилата (ОУА) и диметакрилата триэтиленгликоля (ТГМ-3), содержащие также систему анаэробного отверждения и ингибирующую систему для стабилизации адгезива при хранении.

Для установления степени влияния имидов на термо- и теплостойкость акрилового адгезива были определены пределы прочности при равномерном отрыве образцов из спецстали (ГОСТ 14760-69). Испытания образцов проводили при 25 °С, при 180 °С (прогрев 1 час) и после прогрева при 180 °С (1 час) и охлаждении до комнатной температуры.

Результаты испытаний показали, что введение в анаэробный акриловый адгезив имидов приводит к увеличению термостойкости образцов в 1.3 раза. Введение малеимида в модельную композицию позволило снизить потери прочности при отрыве образцов при 180 °С с 70% до 46%. В случае N-о-толилмалеимида теплостойкость адгезива практически не изменяется, однако значения прочности образцов несколько выше по сравнению со значениями исходной композиции.

Таблица

Влияние добавок малеимида и N-о-толилмалеимида на показатели термо- и теплостойкости акриловых адгезивов

Предел прочности при отрыве $\sigma_{отр}$, МПа:	адгезив I (на основе ОУА)	адгезив I + малеимид	адгезив II (на основе ТГМ-3)	адгезив II + толил-малеимид
1. при температуре 25 °С	10.0	10.0	18.6	19.0
2. после прогрева при 180 °С в течение 1 часа, $T_{испытания} = 180$ °С	3.0	5.4	6.9	7.3
3. после прогрева при 180 °С в течение 1 часа, $T_{испытания} = 25$ °С	11.0	13.2	16.8	24.1

**Получение стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$
из соединений класса сложных оксидов**

Горева И. Г., Сибиркин А.А.

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского

Традиционным способом получения теллуридных стекол является совместное плавление смеси оксидов элементов. Этот метод характеризуется

рядом недостатков, среди которых высокая температура синтеза, длительность плавления и гомогенизации расплава (особенно для систем с тугоплавким компонентом). Продолжительный контакт расплава со стенкой тигля является причиной появления в стекле примесей из материала аппаратуры. Поэтому поиск веществ, относящихся к другим классам соединений, использование которых в качестве исходных компонентов шихты позволит изменить условия синтеза, а значит и свойства получаемых из них стекол, является актуальным.

Аналогичные по составу стеклообразующие расплавы могут быть получены сплавлением сложных оксидов элементов, входящих в состав стекла. Целью работы является получение стекол из веществ класса сложных оксидов и сравнение свойств таких стекол со стеклами, синтезированными по традиционной методике из бинарных оксидов.

Объектами исследования являются лантансодержащие теллуридно-молибдатные стекла. В качестве исходных компонентов для их синтеза испытаны соединения, относящиеся к классу сложных оксидов. Эти вещества получены действием аммиака на водные растворы рассчитанных количеств ортотеллуровой кислоты, тетрагидрата гептамолибдата аммония, гексагидрата нитрата лантана, с последующим прокаливанием осадков при необходимой температуре. Состав и фазовая чистота сложных оксидов подтверждены рентгенофазовым методом.

Нагреванием смеси сложных оксидов получен стеклообразующий расплав, превращенный далее в стекло. Охарактеризованы термические и оптические свойства синтезированных стекол.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект 11-03-01131).

Проточно-инжекционная кондуктометрия: определение карбонатной щелочности снеготалых вод

Гущин Т.А.¹, Елипашева Е.В.²

¹ *Школа юного исследователя Института прикладной физики РАН*

² *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

В условиях динамической урбанизации сохранение экологического равновесия окружающей среды весьма проблематично, особенно когда речь идет о городах со всеми их загрязняющими факторами. Химический состав атмосферных осадков отражает химический состав атмосферы, включающий как естественные, так и загрязняющие компоненты, и может быть использован в качестве индикатора качества окружающей среды. Использование снегового покрова в качестве природного индикатора состояния воздушного бассейна в холодный период весьма актуально.

Целью работы являлось определение карбонатной щелочности снеготалых вод методом проточно-инжекционного кондуктометрического титрования и оценка загрязнения некоторых территорий г. Нижнего Новгорода и Нижегородской области. Отбор снежных проб производился в период с декабря по январь. В таблице представлены результаты проведенных исследований.

Таблица

**Результаты определения карбонатной щелочности,
удельной электропроводности и рН снеготалых вод различных
территорий Нижегородской области**

№	Место отбора пробы	С(НСО ₃ ⁻), мг/л	κ, мкСм/см	рН
1	ул. Нестерова	27 ± 3	19.8 ± 0.9	6.00 ± 0.05
2	парк «Швейцария»	24 ± 3	31 ± 2	5.45 ± 0.05
3	ННГУ	19 ± 3	37 ± 1	5.60 ± 0.05
4	ННГАСУ	29 ± 4	40 ± 1	5.90 ± 0.05
5	Сормово	22 ± 3	14.1 ± 0.7	5.50 ± 0.05
6	пл. Сенная	32 ± 3	47 ± 1	6.15 ± 0.05
7	г. Саров	30 ± 3	31 ± 2	5.30 ± 0.05
8	г. Бор	28 ± 4	20 ± 0.9	6.00 ± 0.05
9	Зеленый город	< 12	10 ± 0.5	6.50 ± 0.05

Значения определяемых параметров находятся в интервале: щелочность: от 19 до 32 мг/л; удельная электропроводность: 14 - 40 мкСм/см; рН: 5.5-6.5.

Увеличение щелочности снеговых проб связано с адсорбцией аэрозолей, образующихся на снеговой поверхности под воздействием автотранспорта. Наименьшие значения удельной электропроводности и минимальные величины щелочности зафиксированы в Зеленом городе. Это объясняется, по-видимому, меньшей величиной транспортной нагрузки, особенностями ветрового и температурного режимов.

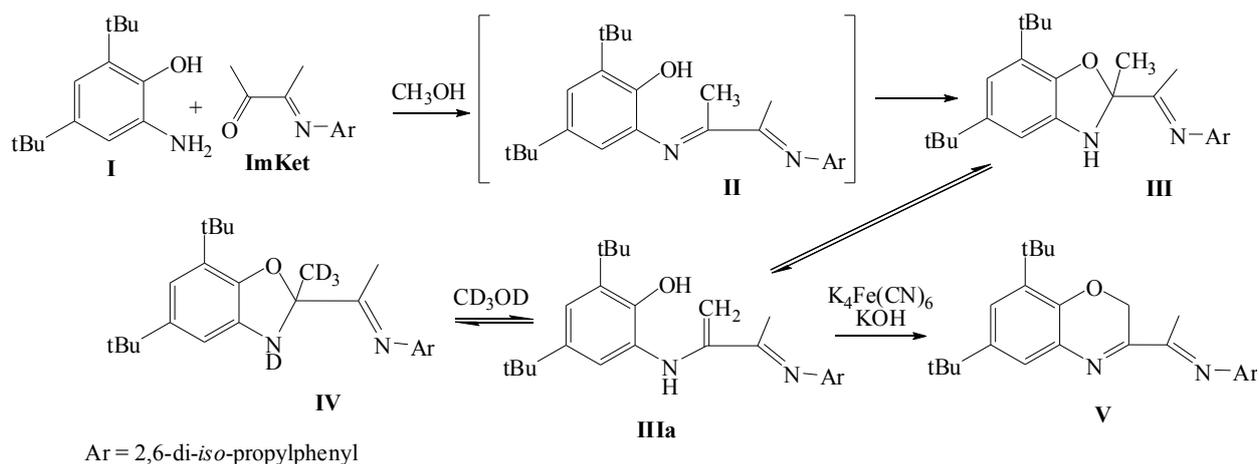
**Синтез новых полидентатных редокс-активных лигандов
на основе 4,6-ди-*трет*-бутил-*о*-аминофенола**

Егорова Е.Н.¹, Дружков Н.О.², Кочерова Т.Н.²

¹ *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

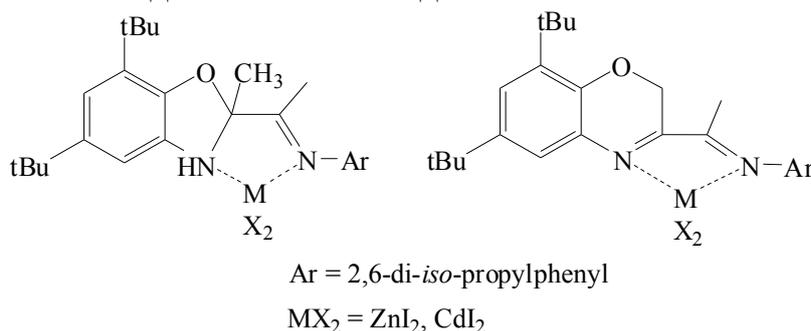
² *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН*

Взаимодействием 4,6-ди-*трет*-бутил-*о*-аминофенола (I) с 3-(2,6-диизопропилфенилимино)бутан-2-оном (ImKet) получен замещенный 2,2-ди-гидробензоксазол III, являющийся результатом циклизации первичного продукта реакции - производного *о*-иминофенола II.



В растворе **III** находится в равновесии с ациклической формой **IIIa**, из-за существования которого в дейтерометаноле происходит быстрый обмен протонов метильной группы при четвертичном атоме углерода на дейтерий **IV**.

Благодаря наличию такого равновесия окисление **III** щелочным раствором ферроцианида калия приводит к **V** - продукту внутримолекулярной окислительной циклизации **IIIa** с образованием шестичленного цикла. Показано, что соединения **III** и **V**, подобно 1,4-диазидам, могут выступать в качестве нейтральных бидентатных лигандов.



Строение полученных соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК-, NHCORR, H¹ и C¹³ ЯМР-спектроскопии. Молекулярное строение соединения **II** установлено методом рентгеноструктурного анализа.

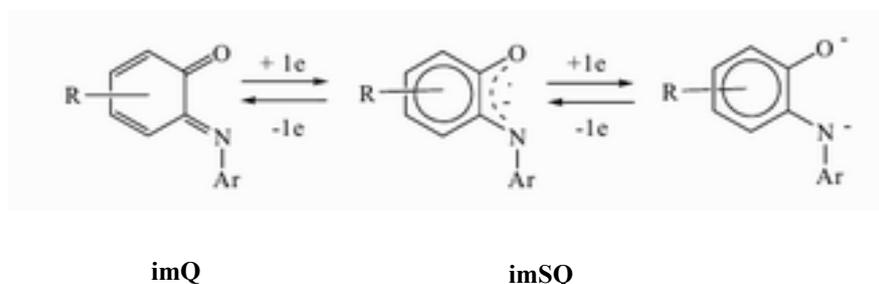
Новые комплексы галлия(III) на основе *o*-иминобензохинонового лиганда в различных редокс состояниях.

Ершова И.В.¹, Пискунов А.В.²

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

² Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

Подвергаясь двухступенчатому одноэлектронному обратимому восстановлению, *o*-иминобензохиноны (imQ) переходят из нейтральной в анион-радикальную (imSQ) (*o*-иминобензосемихинолятную) и дианионную (AP) (*o*-амидофенолятную) формы. Причем каждая из этих форм способна образовывать комплексы с различными металлами.



Нами были получены новые комплексы галлия(III), содержащие редокс-активный *o*-иминобензохиноновый лиганд в дианионной форме.

При взаимодействии соединений **1** и **2** с различными окислителями (O_2 , I_2 , тетраметилтиурамдисульфид, $HgBr_2$, $HgCl_2$) происходит окисление амидофенолятного лиганда и генерируются новые парамагнитные производные галлия. По данным спектроскопии ЭПР на первом этапе реакции образуются комплексы галлия(III) с анион-радикальной формой *o*-иминобензохинонового лиганда, которые в дальнейшем подвергаются симметризации с образованием бис-*o*-иминосемихинолятных комплексов металла с общей формулой $imSQ_2GaX$, где $X=Me, Cl, Br, I$. Строение полученных соединений установлено методами РСА, ЯМР, ЭПР, ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Подготовка кислого гудрона для переработки методом термического крекинга

Жебряков Е.В., Занозина Ф.В., Федосеева Е.Н.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Кислые гудроны относятся к многотоннажным трудноутилизируемым отходам нефтеперерабатывающей промышленности. Они образуются при очистке масел (трансформаторных и др.) концентрированной серной кислотой или олеумом.

Кислые гудроны складированы в прудах-накопителях, занимающих большие площади. Только в Нижнем Новгороде их примерно 250 тыс. тонн и на многих НПЗ России и СНГ имеются подобные отходы.

Утилизация кислых гудронов – экологическая проблема многих государств. Гудроны опасны, а их утилизация стоит недешево. Опасность отходов нефтепереработки определяется химическим составом, который включает смолистые вещества, органику, продукты полимеризации ненасыщенных углеводов, а присутствие свободной серной кислоты в гудронах доходит до 70% от массы. Кислые гудроны не находят прямого применения и поэтому складированы в прудах-накопителях, что представляет значительную экологическую опасность.

Объектом исследований является кислый гудрон, отобранный с 394 км федерального шоссе г. Н.Новгорода – г. Москва, характеризующийся следующим составом: содержание воды (18.0 %), групповой углеводородный состав (углеводороды – 14.0%, асфальтены – 62%, карбены, карбоиды и механические примеси – 1.4%), а также зольность (1.25%) с кислотным числом (134.9 мг КОН/г).

В ННГУ им. Н.И. Лобачевского изготовлена пилотная автоматизированная установка по переработке кислого гудрона методом тонкослойного термического крекинга в вязущие битумные материалы и печное топливо, однако для переработки данным способом более пригодны кислые гудроны с кислотным числом ≤ 45 мг КОН/г.

Нами разработана технология по подготовке кислого гудрона для дальнейшей переработки методом термического крекинга. Суть ее заключается в следующем: к кислому гудрону, прогретому до расплавленного состояния, приливается горячая вода в пяти кратном объеме с добавлением реагента. С помощью лопастной мешалки смесь перемешивается, гомогенизируется. Гудрон, освободившийся от кислоты, всплывает и по патрубку самотеком поступает в емкость, где происходит его осушка. После осушки кислый гудрон пригоден для термического крекинга.

Вода, экстрагирующая кислоты нейтрализуется $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до $\text{pH}=7$ и может использоваться для отмычки новой порции кислого гудрона. Был проведен качественный и количественный анализ кислой воды, и определен класс опасности.

Сравнение спектральных и фотохимических свойств 2-азидобензойной кислоты и ее метилового эфира.

Жукова Н.А., Синягина Д.Ю., Будруев А.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Фотохимический распад ароматических азидов представляет собой мономолекулярный процесс, ведущий к образованию азота и синглетного нитрена. В дальнейшем нитрен перегруппировывается или взаимодействует с молекулярным окружением, давая разнообразные продукты.

Так фотолиз 2-азидобензойной кислоты (АБК) идет с образованием 2,1-бензизоксазол-3(1H)-она, а в присутствии нуклеофильного агента так же и 2-замещенных 3Н-азепинов [1].

В продолжение исследований фотолиза *орто*-замещенных, карбонилсодержащих ароматических азидов синтезирован метиловый эфир 2-азидобензойной кислоты (МеАБК), взаимодействием безводной АБК с тионилхлоридом и последующей реакцией хлорангидрида с метанолом [2]. Чистоту МеАБК и изменение его концентрации при облучении определяли хроматографически (Shimadzu LC-20A). ИК-спектры МеАБК регистрировали на FTIR спектрофотометре Shimadzu IRPrestige-21, а УФ-спектры на спектрофотометре Analitik Jena Specord-40. Облучение вели ртутно-кварцевой лампой БУФ-15 ($\lambda=254$ нм).

При сравнении ИК-спектров АБК и МеАБК обнаружен сдвиг полос поглощения асимметричного валентного колебания азидной группы с 2131 см⁻¹ для АБК до 2129 см⁻¹ для МеАБК, что объясняется меньшим, чем в АБК переносом электронной плотности с азидной на карбонильную группу.

Максимумы поглощения УФ-спектров азидов как в ацетонитриле, так и этаноле совпали и составили 255 и 296 нм. Общий характер изменений спектров поглощения облученных растворов МеАБК так же совпадал со спектрами продуктов фотолиза АБК. Однако, в отличие от АБК, распад МеАБК при фотолизе носил не экспоненциальный, а s-образный характер.

Отклонение мономолекулярной реакции фотолиза МеАБК от экспоненциального закона может быть объяснено появлением иных процессов его распада, доля которых возрастает в ходе фотолиз. Возможно, образующийся при прямом фотолизе азид продукт сенсibiliзирует распад азидов, тем самым ускоряя его распад, или реагирует с азидом, приводя к уменьшению его концентрации в растворе.

Таким образом, несмотря на близость спектральных характеристик АБК и МеАБК, замена карбоксильной группы на сложноэфирную группу ведет к заметному изменению в кинетике и, возможно, механизма распада МеАБК.

Литература

- [1]. Будруев А.В., Карякина Л.Н., Олейник А.В. // Химия высоких энергий. 2004. Т.38. № 1. С. 24-27.

- [2]. Tomioka H., Ichikawa N., Komatsu K. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V.115. No. 19. P. 8621–8626.

Синтез, фазообразование и оптические свойства фосфатов ромбоэрического строения (тип $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$), содержащих Eu^{3+}

Заведеева Г.С.¹, Канунов А.Е.¹, Глорье Б.²

¹ *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

² *Университет Бордо, Франция*

Одним из направлений современного материаловедения является разработка люминофоров для различных применений: источники белого света, цветное уличное, интерьерное освещение, медицинская аппаратура и инновационные технологии, приборостроение, робототехника и дизайн. Среди новых материалов, разрабатываемых для оптических применений, внимания заслуживают представители семейства аналогов $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP), содержащие лантаноиды. Некоторые из таких соединений изучаются как фосфоры, содержащие Eu^{2+} и Sm^{3+} для светодиодных источников белого и красного света: $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_{0.5-1.5x}\text{Sm}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, соответственно. Однако системные исследования о влиянии строения и окружения Eu^{3+} на его оптические характеристики в составе фосфатов отсутствуют.

Объектами исследования являлись фосфаты вида $\text{A}_{1-3x}\text{Eu}^{\text{III}x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, где $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$; $x = 0.001, 0.01, 0.05, 0.1, 0.25$.

Фосфаты синтезировали золь-гель способом с использованием в качестве осадителя раствора H_3PO_4 и стадий термической обработки при 90, 600, 800°C (по 24 ч при каждой температуре).

Полученные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа (дифрактометр Shimadzu LabX XRD-6000, CuK_α фильтрованное излучение, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) и спектроскопии фотолюминесценции (спектрофлуориметр SPEX FL212).

Проведено уточнение структуры соединения $\text{Na}_{0.85}\text{Eu}_{0.05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ методом Ритвельда. Запись рентгенограммы высокого разрешения осуществлялась на дифрактометре Bragg-Brentano Philips PW1820, CuK_α излучение. Из анализа рентгенограмм очевидно небольшое искажение кристаллической структуры за счет деформации полиэдров: большой разброс длин связей и валентных углов по сравнению с аналогом $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, пр. гр. R-3c.

Наблюдаемые эмиссионные полосы находились в области $\lambda = 590\text{--}620$ нм при возбуждении УФ источником ($\lambda = 200$ нм), связанные с переходами $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$ (~610 нм) и $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_1$ (~590 нм) и соответствующие красному цвету оптического диапазона. Эмиссия, соответствующая переходу $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_0$ (~575 нм), не наблюдается. Интенсивность люминесценции увеличивалась монотонно в ряду $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Cs}^+$.

Особенности окисления ацетилферроцена пероксидом водорода

Зайцева К.С., Фомин В.М., Орлова Е.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского

Продолжая исследование процессов окисления производных ферроцена пероксидом водорода в органических растворителях, в настоящей работе были изучены особенности окисления ацетилферроцена (далее АФ).

Нами установлено, что сравнительно легко АФ окисляется до иона феррициния пероксидом водорода в воде при $T = 23^{\circ}\text{C}$ в отсутствие кислоты. Окисление АФ в указанных условиях является фактом, несомненно, заслуживающим внимания, поскольку металлокомплекс содержит заместитель, являющийся сильным акцептором электронов. Для сравнения отметим, что незамещенный ферроцен окисляется пероксидом водорода в водно-спиртовых растворах лишь в присутствии HClO_4 . Из этого сравнения можно сделать вывод, что заместитель в АФ принимает прямое участие в его окислении, способствуя координации пероксида за счет электрофильного атома углерода. Разбавление воды этанолом или диоксаном существенно тормозит протекание процесса, что говорит о сильном влиянии на скорость диэлектрической проницаемости растворителя. Установлено, что процесс окисления АФ пероксидом водорода в воде описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка по исходной концентрации металлокомплекса, и второго порядка по исходной концентрации перекиси. Предложен вероятный механизм окисления АФ пероксидом водорода и проведена его термодинамическая оценка.

Добавка сильной кислоты, например, ТФУК или HClO_4 приводит к существенному ускорению реакции окисления АФ пероксидом водорода. Установлено, что процесс окисления металлокомплекса описывается кинетическим уравнением первого порядка по исходным концентрациям металлокомплекса и окислителя. Последнее отличает процесс окисления АФ в присутствии кислоты от процесса без ее участия. Показано, что зависимость скорости реакции от концентрации кислоты имеет экстремальный характер, что обусловлено наложением процесса протонирования металлокомплекса на его окисление. Предложены два альтернативных механизма окисления АФ в присутствии кислоты, отличающиеся способом ее координации с реагентами.

**Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с участием
аренхромтрикарбонильных π -комплексов**

Заровкина Н.Ю., Маврина Е.А., Сазонова Е.В., Артемов А.Н.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Изоксазолины и изоксазолидины представляют собой пятичленные гетероциклические соединения, которые кроме атомов углерода содержат в

цикле атомы азота и кислорода. Данные гетероциклы обладают латентной функциональностью, в связи с чем широко используются в органическом синтезе. Одним из самых распространенных путей получения этих гетероциклов является реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения нитронов с замещенными алкинами и алкенами, протекающая с образованием изоксазолинов и изоксазолидинов соответственно. Целью настоящей работы явилось изучение влияния на реакцию 1,3-циклоприсоединения хромтрикарбонильной группы, которая может быть введена, как в нитрон, так и в непредельное соединение.

Нами были исследованы реакции между нитронами и непредельными соединениями, а также их координированными аналогами:

(1)

$R_1=H, COOCH_3; R_2=Ph, Ph[Cr(CO)_3]; R_3=CH_3, t-Bu, Ph.$

(2)

$R_1= Ph[Cr(CO)_3]; R_2= Ph, Ph[Cr(CO)_3].$

В результате проведенных исследований установлено, что введение в нитрон хромтрикарбонильной группы увеличивает скорость реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения. Показано влияние хромтрикарбонильной группы на стерео- и региоселективность реакции 1,3-циклоприсоединения, в том числе объяснены причины образования цис- и транс-изомеров изоксазолидинов при взаимодействии нитронов с алкенами, установлены количественные соотношения образующихся изомеров (a:b). Полученные соединения были охарактеризованы с помощью ТСХ, ВЭЖХ, а также УФ-, ИК- и ¹НЯМР – спектроскопии, РСА.

Присадки для дизельного топлива с ультранизким содержанием серы на основе диэтаноламидов высших карбоновых кислот

Зинина Н.Д., Романовская А.Б., Зинин В.Д., Щепалов А.А

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Дизельные топлива представляют собой сложную смесь углеводородов различного строения и некоторого количества сернистых, азотистых, кислородных соединений. Присутствующие в дизельных топливах гетероорганические соединения выступают в качестве ингибиторов окисления, улучшают противоизносные и другие эксплуатационные свойства топлив. Однако в соответствии с современными экологическими требованиями к качеству моторных топлив количество сероорганических соединений строго нормируется и неуклонно понижается [1]. Между тем, в отсутствие ингибиторов углеводороды легко вступают в реакции окисления, полимеризации и конденсации. При этом образуются кислородсодержащие продукты – кислоты, которые вызывают коррозию деталей двигателя. На скорость окисления топлив существенно влияют металлы, из которых изготовлены детали двигателя: сталь, медь, алюминий и др. Сильными катализаторами окисления являются медь и железо, а также их сплавы.

В данной работе для улучшения термоокислительных характеристик дизельного топлива предложено использовать комплексную присадку на основе диэтаноламидов карбоновых кислот. Синтезированы диэтаноламиды стеариновой и олеиновой кислот. Поскольку данные соединения обладают постоянным дипольным моментом, они будут оказывать значительное влияние на смазывающие свойства топлив, а также выступать в качестве деактиваторов металлов, адсорбируясь на поверхности и закрывая к ним доступ кислорода и пероксидов.

Исследовано влияние синтезированных присадок на окисление дизельного топлива с ультранизким содержанием серы. Установлено, что при введении присадки в количестве 50-150 ppm в присутствии меди скорость поглощения кислорода значительно меньше, чем скорость окисления топлива в аналогичных условиях без вовлекаемой присадки. В то же время, окисление дизельного топлива в отсутствие катализаторов окисления – металлов практически не зависит от введения разработанных присадок. Так вовлечение данной присадки в количестве до 150 ppm не оказывает заметного влияния на объем поглощенного кислорода.

Таким образом, установлено, что синтезированные присадки являются деактиваторами металлов. При использовании в небольших количествах данная присадка позволяет увеличить срок хранения дизельных топлив в металлических емкостях.

Литература

- [1]. В.Д. Зинин, А.А. Щепалов, Д.Ф. Гришин. Перспективы производства в РФ моторных топлив, соответствующих экологически безопасным стандартам // Экология и промышленность России. –2011. – № 11. – С. 52-55.

Исследования процессов травления образцов CVD-ZnSe в кислой среде с использованием в качестве окислителя перманганата калия

Вилкова Е.Ю.¹, Исаева Ю.А.², Тимофеев О.В.^{1,2}

¹ *Институт химии высокочистых веществ РАН*

² *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

Селенид цинка является одним из важнейших материалов современной инфракрасной оптики и наиболее часто применяется для изготовления компонентов для CO₂-лазеров и широкополосных спектральных приборов, работающих в диапазоне от 0.6 до 22 мкм. Наилучшими оптико-механическими характеристиками обладает материал, полученный методом осаждения из газовой фазы по реакции взаимодействия паров цинка и селеноводорода. Для изготовления оптических элементов CVD-ZnSe подвергается механической обработке и химико-механическому полированию (ХМП). На качество получаемой поверхности в ходе ХМП существенное влияние оказывают свойства и природа химически активного компонента.

На основании литературных данных [1] известно, что раствор KMnO₄ (100 мг) / H₂SO₄ (10 мл) / H₂O (40 мл) является лучшим травителем для получения зеркальной поверхности пластин монокристаллического ZnSe. Авторы отмечают, что данный травитель позволил получить абсолютно зеркальную поверхность без дефектов, вызванных шлифованием и полированием. При изучении литературных данных [2] также было обнаружено, что полирующее действие на полупроводниковые материалы оказывают растворы, в состав которых в качестве растворителя кроме H₂SO₄ и др. кислот не окислителей входит HBr. Поэтому был выбран раствор следующего состава: KMnO₄ (100 мг) / HBr (2.4 мл) / H₂O (40 мл).

В ходе предварительных экспериментов по ХМП ZnSe сделано предположение о том, что в процессе обработки температура в зоне контакта образца со смолой поднимается до 30 – 40°C.

В связи с этим, целью настоящей работы являлось исследование процессов химического травления и химико-механического полирования селенида цинка с использованием растворов с составами KMnO₄ /H₂SO₄ /H₂O и KMnO₄ /HBr /H₂O.

Для выявления механизмов взаимодействия селенида цинка с данным реагентом были проведены эксперименты по травлению ZnSe в исследуемых растворах в интервале температур 20-40°C с шагом в 2±0,1 °C. Получены кинетические закономерности, на основании которых сделаны предположения

о механизмах взаимодействия селенида цинка с данными растворами. Установлено, что в интервале температур 20-30°C как для раствора $\text{KMnO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}$, так и для раствора $\text{KMnO}_4 / \text{HBr} / \text{H}_2\text{O}$ процессы травления селенида цинка протекают на границе переходной и диффузионной областей. В интервале температур 28-40°C происходит смена механизма на диффузионный.

Таким образом, изучен процесс травления поликристаллического селенида цинка в растворах составов KMnO_4 (100 мг) / H_2SO_4 (10 мл) / H_2O (40 мл) и KMnO_4 (100 мг) / HBr (2.4 мл) / H_2O (40 мл), установлен механизм и параметры процесса.

Литература

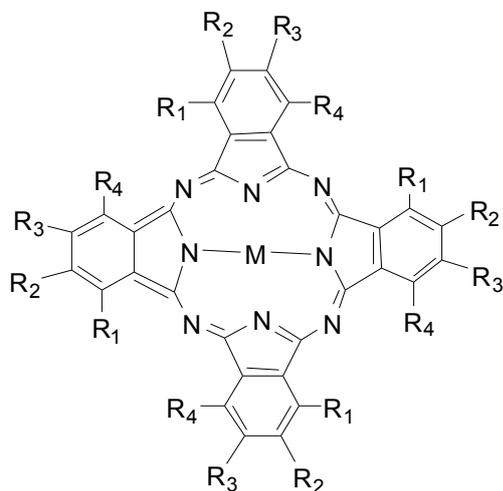
- [1]. Hitoshi Tamura, Yasuo Okuno, Hiroyuki Kato, Chemical etching of ZnSe crystals, *Journal of Electronic Materials*, 1994, Vol. 23, 8, p. 835 – 838.
- [2]. Сангвал К. Травление кристаллов: Теория, эксперимент, применение: Пер. с англ. – М.: Мир, 1990. – 492 с., ил.

Исследование комплексов фталоцианинов с фуллереном методами люминесцентной спектроскопии и квантовой химии.

Казарин А.С., Кетков С.Ю.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Комплексы на основе фталоцианинов и фуллеренов перспективны для использования в современной органической фотовольтаике. Актуальной задачей является исследование физико-химических параметров взаимодействия макроциклических производных с C_{60} . С этой целью был синтезирован ряд фталоцианинов и их комплексов с металлами. Электронное строение полученных соединений исследовалось с помощью электронной абсорбционной спектроскопии и квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности (DFT). Для изучения взаимодействия макроциклов с C_{60} анализировались параметры тушения люминесценции фталоцианинов фуллереном. Посчитаны константы тушения люминесценции К.



- | | | | |
|---|---|---|--|
| 1 | $R_1=R_4=\text{Ot-Bu}$
$R_2=R_3=\text{H}$
$M=\text{Zn}$ | 5 | $R_1=R_4=\text{OPyr}$
$R_2=R_3=\text{H}$
$M=\text{Zn}$ |
| 2 | $R_1=R_4=\text{H}$
$R_2=R_3=\text{Ot-Bu}$
$M=\text{Zn}$ | 6 | $R_1=R_4=\text{OOct}$
$R_2=R_3=\text{H}$
$M=\text{Zn}$ |
| 3 | $R_3=\text{t-Bu}$
$R_1=R_2=R_4=\text{H}$
$M=\text{Zn}$ | 7 | $R_1=R_4=\text{OPhOCH}_3$
$R_2=R_3=\text{H}$
$M=\text{H, H}$ |
| 4 | $R_3=\text{OPyr}$
$R_1=R_2=R_4=\text{H}$
$M=\text{Zn}$ | | |

Таблица

Экспериментальные и расчетные данные для фталоцианинов

Образец №	Энергия орбиталей, эВ			Спектр поглощения (Q-полоса), нм (эВ)	Спектры испускания ($\lambda_{\text{возб}}=360$ нм), нм (эВ)	Константа тушения К
	HOMO	LUMO	$E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$			
1	-4.77	-2.72	2.05	737 (1.68)	430 (2.88)	9087
2	-4.69	-2.54	2.15	677 (1.83)	415/700 (2.99/1.77)	6865
3	-4.75	-2.59	2.16	675 (1.84)	700 (1.77)	3703
4	-5.37	-3.19	2.18	690 (1.80)	694 (1.79)	9336
5	-5.09	-3.11	1.98	673 (1.84)	-	Нет люминесценции
6	-4.01	-2.06	1.96	738 (1.68)	440 (2.82)	14713
7	-4.19	-2.29	1.90	743 (1.67)	735 (1.69)	32567

Синтез производных трифенилсурьмы с некоторыми непредельными карбоновыми кислотами

Калистратова О.С., Гущин А.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

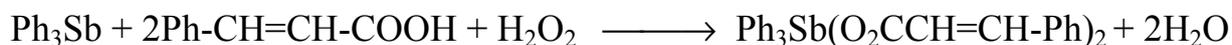
Непредельные производные трифенилсурьмы могут применяться в качестве сомономеров для получения металлосодержащих полиметилметакрилата и полистирола.

Ранее в ННГУ были синтезированы диметакрилат трифенилсурьмы и диакрилат трифенилсурьмы [1, 2] и проведены исследования их строения и свойств. В данной работе было получено аналогичное производное трифенилсурьмы с коричной кислотой – дициннамат трифенилсурьмы.

Это соединение было синтезировано в научной группе профессора Шарутина В.В. в Благовещенском педагогическом университете по реакции дигалогенидов трифенилсурьмы с натриевой солью коричной кислоты. Полученное вещество имело т. пл. 197°C и было исследовано методом ИК и

РСА. [3].

В данной работе синтез дициннамата трифенилсурьмы был проведен по реакции окислительного присоединения трифенилсурьмы и пероксида водорода в присутствии коричной кислоты при комнатной температуре в растворе изопропилового спирта и эфира:



Температура плавления дважды перекристаллизованного вещества 197°C. Данные элементного анализа хорошо согласуются с расчетными значениями. Найдено, %: С 66.83; Н 4.40. Вычислено, %: С 66.77; Н 4.52.

Данные ИК спектра, см⁻¹: 1642 (C=C); 1359, 1562 (COO-); 691 (Sb-O); 459 (Sb-C).

В спектре ¹H-ЯМР (C₆D₆) дициннамата трифенилсурьмы наблюдали сигналы протонов С-Н групп ароматических колец и С-Н групп при двойных связях.

Литература

- [1]. Гуцин А.В., Прыткова Л.К., Шашкин Д.В., Додонов В.А., Фукин Г.К., Баранов Е.В., Шавырин А.С., Рыкалин В.И. // Вестник ННГУ. Сер. Химия. 2010. Вып. 3(1). С. 95-99.
- [2]. Гуцин А.В., Шашкин Д.В., Прыткова Л.К., Сомов Н.В., Баранов Е.В., Шавырин А.С., Рыкалин В.И. // Журн. общей химии. 2011. Т. 81. Вып. 3. С. 397-400.
- [3]. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакусина А.П., Бельский В.К. // Журн. общей химии. 1997. Т. 67. Вып. 9. С. 1536.

Разработка и исследование люминофоров на основе лантаноидсодержащих фосфатов ромбоэдрического строения

Канунов А.Е.¹, Глорье Б.²

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

² Университет Бордо, Франция

Большой класс соединений, характеризующихся структурами каркасного типа с одноядерными тетраэдрическими оксоанионами [T₂(PO₄)₃]ⁿ⁻, где n-заряд каркаса (1 ≤ n ≤ 4), Т-элементы со степенью окисления от +1 до +5, привлекает внимание исследователей. Соединения такого вида обладают термической, химической и радиационной устойчивостью, низкими коэффициентами теплового расширения, высокой твердостью, ионной проводимостью, каталитической активностью. Большая часть из известных к настоящему времени фосфатов с топологической единицей [T₂(PO₄)₃]ⁿ⁻ характеризуется ромбоэдрической структурой типа NaZr₂(PO₄)₃ (пр.гр. R³).

В настоящей работе исследуются фосфаты данного структурного типа с лантаноидами (Eu^{2+} , Sm^{3+}) как основа перспективных фосфоров для светодиодов, излучающих в ультрафиолетовом диапазоне.

Объектами исследования являлись изоморфные ряды $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Eu}^x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, где $0 \leq x \leq 0.5$; $\text{Sr}_{0.3}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$; $\text{Ca}_{0.2}\text{Eu}_{0.1}\text{Sm}_{0.133}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Фосфаты синтезировали золь-гель способом с использованием в качестве осадителя раствора H_3PO_4 и стадий термической обработки при 90, 600, 800°C (по 24 ч при каждой T). Нагревание при 800°C образцов с Eu проводили в Ar–5% H_2 атмосфере.

Полученные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), EXAFS-спектроскопии и спектроскопии фотолюминесценции.

Данные РФА подтвердили образование фаз ожидаемой структуры (аналог $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$).

Результаты EXAFS находились в соответствии с полученными кристаллографическими данными. Небольшое увеличение межатомного расстояния Eu–O находилось в пределах погрешностей метода EXAFS.

Рост содержания европия приводил к увеличению длины связи в полиэдре M1 из-за большего ионного радиуса Eu^{2+} по сравнению с радиусом Ca^{2+} (1.17 и 1.00 Å, соответственно. Это также находится в соответствии с увеличением объема ячейки с ростом x.

Спектры фотолюминесценции фосфатов $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ при $0 \leq x \leq 0.5$, $\text{Sr}_{0.3}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ представляли широкие полосы с протяженным плечом со стороны больших длин волн. (Спектры возбуждения люминесценции также характеризовались широкими полосами в диапазоне от 250 до 420 нм). Интенсивность люминесценции Eu^{2+} возрастала с увеличением содержания европия x от 0.01 до 0.2 и достигала максимального значения при $x = 0.2$.

Спектры излучения фосфатов, разложенные на гауссианы, свидетельствуют о двух неэквивалентных окружениях Eu^{2+} . Из эволюций вкладов двух гауссиан в каждом спектре излучения следует, что низкоэнергетическое излучение доминирует в спектре при низких концентрациях двухвалентного европия, а интенсивность высокоэнергетического излучения усиливается с ростом содержания европия. С увеличением содержания европия проявляется сужение и красный сдвиг каждой гауссовой составляющей, связанные с уменьшением кристаллического поля, способствующим уменьшению расщепления и повышению энергии минимального возбужденного состояния $4f^65d^1 \text{Eu}^{2+}$.

Спектры люминесценции, полученные при 80 К и $T_{\text{комн.}}$, аналогичны. При 80 К ширина гауссиан уменьшается, что обусловлено ослаблением колебательных процессов. Снижение температуры способствует усилению высокоэнергетической компоненты, что, по видимому, отражает ослабление канала безызлучательной релаксации между катионами при том, что конфигурационное гашение не играет существенной роли в процессе фотолюминесценции.

Наблюдаемый красный сдвиг связан со сжатием решетки при низкой температуре, а, следовательно, с усилением кристаллического поля окружения катиона европия за счет уменьшения длины связи Eu–O. Это усиление приводит к расщеплению уровня 5d и, как следствие, к понижению возбужденного состояния, ответственного за красный сдвиг.

При увеличении длины волны возбуждения наблюдается небольшой красный сдвиг, связанный с переходом в низкоэнергетическое состояние.

Временную зависимость фотолюминесценции τ измеряли для фосфата $\text{Ca}_{0.3}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$. Процесс спада люминесценции описывался двумя компонентами: первая из них с большим (> 71 нс) и вторая с малым (от 21 до 39 нс) временами спада.

Рассчитанные цветовые координаты для всех соединений изменялись практически линейно от ($x=0.32, y=0.41$) до ($x=0.18, y=0.17$) при увеличении количества европия независимо от длины волны возбуждения.

Легирование самарием. С целью поиска составов фосфатов с цветовыми координатами, максимально приближенными к стандартным значениям NTSC координат белого свечения ($x=0.33, y=0.33$), исследовали соединение $\text{Ca}_{0.2}\text{Eu}_{0.1}\text{Sm}_{0.133}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, при возбуждении которого на длине волны 400 нм найденные цветовые координаты составили $x=0.27, y=0.34$.

Компактирование нанопорошков состава алюмоиттриевого граната

Каткова Е.Е.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Прозрачная нанокерамика на основе алюмоиттриевого граната является одним из перспективных материалов для изготовления активных элементов твердотельных лазеров, работающих в ближнем ИК - диапазоне.

Получение лазерной керамики включает в себя синтез порошка, его компактирование и спекание компакта в монолитный прозрачный образец.

Компактирование – принудительное уплотнение наноструктурированных материалов различными методами. Компактирование нанопорошков является одной из главных технологических операций, обеспечивающей получение высококачественной керамики. При этом основная трудность, возникающая при использовании порошковых технологий для получения компактных изделий из нанопорошков, связана с остаточной пористостью.

В связи с этим, целью данной работы явились изучение процесса компактирования нанопорошков состава алюмоиттриевого граната и разработка методики исследования пористости полученных компактов.

Прессованию подвергались нанопорошки состава алюмоиттриевого граната, полученные с использованием золь-гель метода. Компактирование порошков было выполнено на ручном гидравлическом прессе ПГР-400 (одноосное прессование в одностороннем режиме).

В работе проведены исследования пористости полученных компактов и влияния на неё таких параметров как гранулометрический состав порошков, температура их кальцинирования, содержание временной технологической связки и давление прессования.

В качестве временной технологической связки использовался глицерин, который добавлялся в исходные порошки в количестве 10 %, в виде его раствора в значительном количестве ацетона. Влияние давления изучалось в интервале от 200 до 750 МПа.

Также произведено построение кривых уплотнения порошка состава алюмоиттриевого граната на основе однопараметрического уравнения прессования, при этом применялась методика последовательного нагружения прессовки с периодическими разгрузками по достижении определенных значений давления прессования для выделения вклада упругого взаимодействия частиц нанопорошка в процессе их одноосного прессования.

Установлено, что пористость компактов из нанодисперсных порошков состава алюмоиттриевого граната может быть уменьшена с применением предварительно прокаленных до температуры 500°C нанопорошков, содержащих временную технологическую связку, и с ростом давления прессования.

Классификация и высокотемпературные исследования шпинелей

Князева С.С., Коробова С.С., Ямщикова О.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Шпинели - группа минералоподобных соединений класса сложных оксидов с общей кристаллохимической формулой $M^{[4]}A_2^{[6]}O_4^{[4]}$. Для шпинелей характерна широкая изоморфная емкость в позициях М и А, что позволяет регулировать их состав и свойства в широком диапазоне. В зависимости от состава шпинели могут обладать каталитическими, теплоизоляционными, люминесцентными, магнитными, электрическими и др. свойствами, а устойчивость к воздействию агрессивных сред свидетельствует о том, что они являются перспективными неорганическими материалами для новых технологий.

Нами оптимизированы твердофазные методики синтеза для 15 соединений со структурой шпинели. Как показали рентгенографические исследования, большинство соединений кристаллизуются в кубической пространственной группе $Fd\bar{3}m$. Однако, известны случаи понижения симметрии элементарной ячейки. В связи с этим, нами впервые предложена иерархия шпинелей, в которой учтены все известные на данный момент структурные искажения от “идеального” строения под влиянием таких факторов как температура, состав и степень беспорядка.

Методом высокотемпературной рентгенографии определены температурные зависимости параметров элементарной ячейки и коэффициенты теплового расширения для всех синтезированных соединений. Как показали наши исследования, средний коэффициент теплового расширения шпинелей наиболее существенно зависит от вида атома М. В соединениях, содержащих в тетраэдрических позициях двухвалентные катионы, коэффициенты теплового расширения значительно меньше, чем в соединениях, содержащих одновалентные катионы. Таким образом, шпинели с более ковалентным характером химических связей характеризуются меньшими тепловыми деформациями. Для выявления более тонких закономерностей в ряду шпинелей при постоянном М и переменном размере атомов А нами построены зависимости коэффициентов теплового расширения от фактора толерантности, который фактически является интегральной величиной искажений структуры. Показано, что наименьшими тепловыми деформациями в ряду шпинелей обладают фазы с соразмерными катионами. Этот факт, безусловно, можно использовать для регулирования теплофизических свойств шпинелей. Согласно, существующей классификации огнеупоров изученные соединения относятся к магнезиальношпинелидному типу теплоизоляционных материалов, поэтому регулирование их свойств является важной практической задачей.

В соответствии с существующей классификации большинство изученных веществ относятся к высокорасширяющимся соединениям. Однако, соединения $M^{II}A^{III}_2O_4$ (M^{II} – Mg, Co; A^{III} – Al, Cr, In) можно отнести к среднерасширяющимся фазам.

С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и вакуумной адиабатической калориметрии изучена термическая устойчивость и возможные фазовые в соединения, а также определены температурные зависимости термодинамических функций для $Li_4Ti_5O_{12}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», грант НК-540П.

Синтез и исследование минералоподобных силикатов тория

Комшина М.Е., Князев А.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

В настоящее время большое внимание уделяется возможности использования тория в различных схемах и сценариях развития ядерной энергетики. Отходы ториевых реакторов менее опасны и общие запасы тория в 3—4 раза превышают запасы урана в земной коре, поэтому атомная энергетика при использовании тория позволит на сотни лет полностью обеспечить энергопотребление человечества.

Одной из наиболее распространенных форм нахождения тория в природе являются силикаты и фосфаты, структуру которых можно использовать в качестве керамических матриц для утилизации отходов ториевого цикла благодаря их особым свойствам. В связи с этим разработка методик синтеза подобных соединений и их комплексное исследование, несомненно, является актуальной задачей.

В настоящее время известно несколько стехиометрических составов для торийсодержащих силикатов: 1. ThSiO_4 (Th:Si=1:1); 2. $\text{MM}'\text{CaTh}(\text{Si}_8\text{O}_{20})$ (Th:Si=1:8); 3. $\text{Na}_{12}\text{Th}_3(\text{Si}_8\text{O}_{19})_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (Th:Si=3:32). Низкотемпературная модификация силиката тория $\alpha\text{-ThSiO}_4$ является аналогом природного минерала торита (пр.гр. P4/amd структурный тип циркона), которая при 1498K переходит в высокотемпературную модификацию $\beta\text{-ThSiO}_4$ (хуттонит, пр.гр. P2₁/с структурный тип монацита). Наибольшее разнообразие минералов, содержащих в своем составе торий и кремний, имеют общую формулу $\text{MM}'\text{CaTh}(\text{Si}_8\text{O}_{20})$. Около 50 лет назад был открыт первый представитель данного ряда – минерал эканит $\text{Ca}_2\text{Th}(\text{Si}_8\text{O}_{20})$, у которого в позиции М' расположены атомы кальция. В минералах стисиит и туркестанит в качестве М содержатся атомы натрия и калия, причем для стисиита характерно большее содержание щелочных металлов. Кроме того, возможно замещение тория лантаноидами, в частности лантаном и церием, приводящее к формированию минерала иракита. Единственным полисиликатом, в составе которого кремния больше чем тория в 10 раз, является торнасит состава $\text{Na}_{12}\text{Th}_3(\text{Si}_8\text{O}_{19})_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Как показали наши исследования, наиболее эффективным методом получения торита является гидротермальный синтез из нитрата тория и силиката натрия при pH=12 и температуре 450K (группа 1). Соединения группы эканита, туркестанита (группа 2) и хуттонит (группа 1) могут быть получены с помощью твердофазных реакций в интервале температур 1170-1750K.

Методом высокотемпературной рентгенографии определили температурные зависимости параметров элементарной ячейки и коэффициенты теплового расширения для большинства синтезированных соединений. Показано, что соединения группы эканита и туркестанита, несмотря на изоформульность, имеют различные величины коэффициентов теплового расширения. В более плотноупакованной структуре соединений со структурой туркестанита они больше, в связи с тем, что увеличение амплитуды колебаний атомов неизбежно приводит к увеличению параметров элементарной ячейки, тогда как наличие “полостей” в структуре эканитов нивелирует температурное воздействие за счет смещения колебаний в направлении данных полостей.

Изучение термической устойчивости туркестанитов с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии показало, что эти соединения инконгруэнтно плавятся с образованием высокотемпературной модификации силиката тория со структурой хуттонита, оксида кремния и расплава стекла, состав которого идентичен калийно-известковому ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$) и содово-известковому ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$) стеклам. Эканиты и хуттонит являются более

устойчивым фазами и не претерпевают изменений до температур 1723 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», грант НК-540П.

Исследование оптических свойств халькогенидных стекол систем As-S, Ge-S, Ge-Se на основе моноизотопных элементов, объединенное с теоретическими расчетами

Королева Л.А.

Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН

Халькогенидные стекла вследствие высокой прозрачности в средней и дальней ИК-области спектра принадлежат к важному классу материалов, перспективных для ИК-оптики. Исследованию структуры, свойств и технологии получения стекол систем As-S, Ge-S, Ge-Se посвящено большое количество работ [1], но до настоящего времени влияние изотопной чистоты на оптические свойства стекол не рассматривалось. Использование химического элемента в изотопно-обогащенной форме, повышает атомарную однородность стекла, изменение средней атомной массы приводит к изменению ряда его свойств, в том числе оптических.

Целью настоящей работы являлось исследование изотопно-обогащенных стекол систем As-S, Ge-S, Ge-Se, изучение влияния изотопного состава на их оптические свойства и сравнение с теоретическими расчетами.

С помощью квантово-химических расчетов с использованием программного комплекса Gaussian-03[2] были вычислены и измерены собственные колебательные частоты и соответствующие им интенсивности для кластеров состава $^{74}\text{Ge}_2^{32}\text{S}_{2+4/2}$, $^{76}\text{Ge}_2^{32}\text{S}_{2+4/2}$, $^{76}\text{Ge}_2^{34}\text{S}_{2+4/2}$, $^{74}\text{Ge}_2^{32}\text{S}_{1+6/2}$, $^{76}\text{Ge}_2^{32}\text{S}_{1+6/2}$, $^{76}\text{Ge}_2^{34}\text{S}_{1+6/2}$, для системы Ge-Se были взяты аналогичные кластеры с изотопами германия 74, 76, и изотопом селена 80. Из полученных расчетов следует, что с увеличением средней атомной массы элементов кластеров наблюдается сдвиг собственных колебательных частот в длинноволновую область и уменьшение интенсивности колебательных полос.

Впервые проведены сравнительные исследования спектров пропускания и поглощения в области $7000\text{-}300\text{ см}^{-1}$ и $400\text{-}1500\text{ нм}$ стекол природного и измененного изотопного состава, приготовленных в одинаковых условиях. Исследована область прозрачности, идентифицированы полосы поглощения примесей и собственных колебаний сетки стекла, определены их спектральные характеристики,

изучен коротковолновый и длинноволновый края поглощения изотопно-обогащенных стекол и стекол природного изотопного состава.

Проведенные теоретические расчеты согласуются с экспериментальными результатами для образцов халькогенидных стекол состава As_2S_3 , GeS_2 , $GeSe_2$, обогащенных изотопами ^{76}Ge и ^{32}S , ^{80}Se .

Литература

- [1]. G. E. Snopatin, V. S. Shiryayev, V. G. Plotnichenko, E. M. Dianov and M. F. Churbanov. High-Purity Chalcogenide Glasses for Fiber Optics, Inorganic Materials, Vol. 45, No. 13, pp. 1439-1460 (2009);
- [2]. J.B. Foresman, M.J. Frisch. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. second Edition. Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2003.

Исследование состояния ураносиликатов редкоземельных элементов в водных растворах

Захарычева Н.С., Красильникова О.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Объектами исследования в данной работе являются ураносиликаты редкоземельных элементов (РЗЭ), относящиеся к большому классу урансодержащих соединений состава $M^k(HSiUO_6)_k \cdot nH_2O$, где M^k – одно-, двух- и трехвалентные элементы. Интерес к их исследованию вызван тем, что РЗЭ являются продуктами деления ядер урана, а широкое распространение кремния в природе делает ураносиликаты вероятной формой связывания радионуклидов техногенного происхождения. Для решения ряда задач экологического и прикладного характера необходимо изучение состояния этих соединений в водных растворах, что и явилось целью данной работы.

Для исследования гидролитической устойчивости $M^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O$ были разработаны фотометрические методики определения малых количеств кремния (IV), урана (VI) и РЗЭ при совместном присутствии, что позволило определить состояние ураносиликатов в водных растворах в широком интервале рН 0-14.

Проведенные исследования показали, что, в целом, ураносиликаты устойчивы к воздействию водных растворов и сохраняют свою структуру в широком интервале кислотности от рН 4 до 10-12. Деструкция $M^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O$ происходит в кислых средах при $pH < 4$ с образованием аморфного оксида кремния. В щелочных средах при рН 10-12 структура соединений также разрушается вследствие образования менее растворимых гидроксидов редкоземельных элементов $M^{III}(OH)_3$. Уран при этом остается в твердой фазе в виде $Na_2U_2O_7$. Растворимость $M^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O$ определяется концентрацией урана, кремния и РЗЭ в растворе и изменяется на несколько порядков от 10^{-7} М в нейтральных и слабощелочных растворах до 10^{-3} М в кислых и сильно щелочных средах. В целом устойчивость ураносиликатов

трехвалентных элементов возрастает в ряду от производных La к производным Gd и далее изменяется незначительно, что обусловлено структурным подобием исследуемых соединений и близостью свойств межслоевых атомов M^{III} .

На основании экспериментальных данных разработаны количественные физико-химические описания, характеризующие состояние системы «кристаллическая фаза $M^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O$ – водный раствор» и учитывающие как гетерогенный процесс растворения, так и гомогенные равновесия, в которых уран (VI), кремний (IV) и $M(III)$ участвуют в виде различных ионно-молекулярных форм. С использованием предложенного описания по данным о растворимости ураносиликатов редкоземельных элементов в воде рассчитаны константы равновесия гетерогенных реакций растворения этих соединений.

Рентгенографический и рентгенофлуоресцентный анализ донных фаз, анализ водных растворов выполнены на приборах фирмы SHIMADZU.

Высокотемпературные исследования некоторых фаз Ауривиллиуса
Крашенинникова О.В., Князев А.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Висмут-содержащие ферроэлектрики со слоистой структурой (BLSF), впервые описанные Ауривиллиусом, в последнее время привлекают все большее внимание исследователей. Общую формулу подобных соединений можно записать в виде $A_{m-1}Bi_2V_mO_{3m+3}$, где m обычно варьируется от 1 до 5. В качестве A чаще всего выступают одно-, двух- и трехвалентные катионы или их комбинации с $KЧ_A > 6$, а в качестве V обычно выступают переходные элементы с октаэдрической координацией ($KЧ_V = 6$). Структуры этих стехиометрических соединений построены из пакетов и блоков. Висмут-содержащие ферроэлектрики со слоистой структурой (BLSF) характеризуются низкой диэлектрической проницаемостью, высокими температурами Кюри, низкими температурными коэффициентами резонансной частоты, сильно анизотропными электромеханическими коэффициентами связи и низкими скоростями старения.

Образцы соединений состава Bi_2MoO_6 , Bi_3NbTiO_9 , $Bi_4Ti_3O_{12}$, $BaBi_4Ti_4O_{15}$ получали с помощью твердофазных реакций между нитратом висмута, и в случае последнего соединения нитратом бария, а также оксидами элементов IV, V и VI групп, а именно титана, ниобия и молибдена по следующим уравнениям:
 $2 \cdot Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + MoO_3 \rightarrow Bi_2MoO_6 + 6 \cdot NO_2 + 1.5 \cdot O_2 + 10 \cdot H_2O$,
 $3 \cdot Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 0.5 \cdot Nb_2O_5 + TiO_2 \rightarrow Bi_3NbTiO_9 + 9 \cdot NO_2 + 2.25 \cdot O_2 + 15 \cdot H_2O$,
 $4 \cdot Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3 \cdot TiO_2 \rightarrow Bi_4Ti_3O_{12} + 12 \cdot NO_2 + 3 \cdot O_2 + 20 \cdot H_2O$,
 $4 \cdot Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + Ba(NO_3)_2 + 4 \cdot TiO_2 \rightarrow BaBi_4Ti_4O_{15} + 14 \cdot NO_2 + 3.5 \cdot O_2 + 20 \cdot H_2O$.

Реакционную смесь в необходимом стехиометрическом соотношении помещали в фарфоровый тигель и прокаливали для отжига нитратов при

температуре 500°C, а затем проводили синтез при температуре 900°C в течение 12 часов.

Правильная структура кристаллов фаз Ауривиллиуса, в силу своего слоистого характера, имеет тетрагональную сингонию с пространственной группой $I4/mmm$. Однако, очень много соединений данного семейства имеют более низкую симметрию элементарной ячейки вследствие ротационного искажения структуры. Тем не менее, большинство искаженных структур при нагревании претерпевают фазовые переходы, в результате которых, как правило, наблюдается увеличение симметрии элементарной ячейки и стремление фазы Ауривиллиуса к своему “идеальному” строению. В своей работе мы ставили задачу получения низкотемпературных модификаций соединений с целью изучения поведения структуры при нагревании, механизмов фазовых переходов и определения температуры Кюри. Для этого были синтезированы следующие соединения: Vi_2MoO_6 (моноклинная сингония, пр.гр. $P2_1/c$), Vi_3NbTiO_9 (ромбическая сингония, пр.гр. $A2_1am$), $Vi_4Ti_3O_{12}$ (ромбическая сингония, пр.гр. $B2cb$), $VaVi_4Ti_4O_{15}$ (тетрагональная сингония, пр.гр. $I4/mmm$) и изучены методами высокотемпературной рентгенографии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», грант НК-540П.

Строение 3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохинона и его замещённых производных: квантовохимическое исследование.

Кроик Р.В.

Научно-исследовательский институт химии

Нижегородского государственного университета им. Н.И.Лобачевского

Методом теории функционала плотности (DFT) на уровне B3PW91/6-31G(d), исследовано пространственное строение изолированных молекул замещенных (хлор-, эпокси- и др. группами) и незамещенных ди-*трет*-бутилортобензохинонов. Для этого выполнена полная оптимизация геометрии молекул на данном уровне теории. Сравнение значений длин связей, валентных и диэдрических углов в молекулах с аналогичными данными рентгеноструктурного анализа РСА [1] указывают на хорошее соответствие теоретических и экспериментальных результатов, что даёт право использовать выбранные функционал и базис для расчета более сложных систем, в частности исследование пространственного и электронного строения рассматриваемых объектов в молекулярном кристалле, расчёт электронно-возбуждённых состояний, специфической и неспецифической сольватации, пути реакции.

Квантовохимический расчет, выполненный для системы, моделирующей молекулярный кристалл простейшего представителя – 3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-

бензохинона, включающей 32 молекулы хинона в 8 элементарных ячейках, показал, что геометрия отдельных молекулярных субъединиц, входящих в состав кристалла, практически не меняется по сравнению с аналогичными данными, полученными в результате расчетов для изолированных молекул. Данный результат получен в рамках двуслойной модели ONIOM: высший слой – одна элементарная ячейка, низший слой – окружающие семь ячеек, зафиксированные для подавления потери каркаса кристалла.

Установлено, что растворитель (*n*-нонан), использованный в ряде фотохимических исследований замещенных хинонов [2], практически не влияет на геометрию молекул. Расчёт неспецифической сольватации молекул хинона выполнен с использованием модели реакционного поля SCRF для континуальной модели РСМ. Низкие значения энергии взаимодействия углеводорода с молекулами хинона ($\approx 7-10$ кДж/моль) указывают на преимущественно дисперсионные взаимодействия в системе. Расчёт энергии взаимодействия изолированных молекул с молекулами *n*-нонана в рамках «чистого» DFT (без использования модели реакционного поля) также свидетельствуют о несущественном химическом взаимодействии между хиноном и растворителем.

Расчёт возбужденных состояний молекул хинонов с различными электронодонорными заместителями на основе время-зависимой теории функционала плотности TD-DFT, с учётом растворителя (*n*-нонан), показал снижение энергии первых синглетных A_1 (π, π^*) состояний в области 2,5-3,0 эВ. Оптимизация геометрии первого возбужденного состояния молекул демонстрирует удлинение связей C=O, C=C и C-C, приближая структуры к выгодным для фотохимических превращений конфигурациям.

Термодинамические свойства тройного сополимера на основе монооксида углерода, бутена и этилена

Кузнецов Д.С., Сологубов С.С., Маркин А.В., Смирнова Н.Н.

Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского

Альтернантные (регулярно чередующиеся) сополимеры монооксида углерода с алициклическими и циклическими олефинами, диенами, стиролом и его производными – поликетоны – представляют новый класс функциональных высокомолекулярных соединений с потенциально ценными свойствами. Стандартные термодинамические данные для поликетонов представляют интерес в качестве теоретической базы для дальнейшего изучения и прогнозирования свойств новых полимерных материалов, многочисленных композиций на их основе при планировании технологических процессов и разработок.

В настоящей работе впервые методами прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии изучена температурная зависимость теплоемкости частично кристаллического тройного сополимера Со-этилен-бутен в интервале 6-(360–570) К. В изученной области температур было выявлено расстеклование аморфной части и плавление кристаллической части полимера. Определены стандартные термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния: интервал и температура расстеклования, увеличение теплоемкости при расстекловании, конфигурационная и нулевая энтропия; плавления: интервал, температура, энтальпия и энтропия. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции: теплоемкость, энтальпия, энтропия и функция Гиббса частично кристаллического образца в области от $T \approx 0$ до 467 К. Оценена топологическая структура изученного сополимера по данным мультифрактальной обработки низкотемпературной ($T < 50$ К) теплоемкости.

Сопоставлены термодинамические свойства исследованного образца тройного сополимера СО-этилен-бутен и некоторых изученных ранее двойных сополимеров монооксида углерода.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (ГК № 16.740.11 0035).

Влияние добавок, способных образовывать межмолекулярные водородные связи, на неровность края фоторезистных пленок

Лебедев В.И.¹, Котомина В.Е.², Зеленцов С.В.³

¹ *Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева*

² *Научно-исследовательский физико-технический институт*

³ *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

Планарные оптические волноводы должны обладать малой неровностью края. Мы предположили, что ее уменьшение в случае фоторезиста ФП-383 (ФР) на основе *отро*-нафтохинондиазидных производных и крезолформальдегидной смолы возможно за счет введения добавок, например, 6-азаурацила (1), 1,3-динитробензилиденмочевины (2) и др., увеличивающих число межмолекулярных водородных связей в ФР. Эффект от введения добавок показан в таблице.

Таблица

Уход размеров элементов фоторезистной маски от размеров элементов фотошаблона

Добавки	Ширина элемента шаблона 2 мкм	Ширина элемента шаблона 1.5 мкм
---------	-------------------------------	---------------------------------

	Ширина элемента маски, мкм	Уход размеров, %	Ширина элемента маски, мкм	Уход размеров, %
Без добавки	3.6	80.0	*	*
Добавка 1	2.3	15.0	1.62	8.0
Добавка 2	2.1	5.0	1.55	3.3

* - не удалось сформировать элемент

Нами проведено исследование изменений ИК спектров ФР после облучения УФ светом. Наиболее сильно ИК-спектры изменяются в областях поглощения валентных колебаний ОН групп смолы и диазидных групп. Нами сделаны следующие выводы:

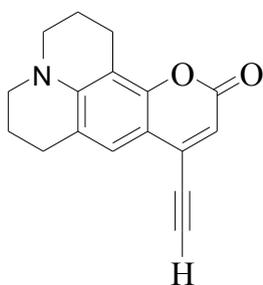
1) введение добавок на уменьшение интенсивности колебаний диазогруппы при 2119 см^{-1} не влияло, что говорит о независимости эффективности ее фотохимического разложения от наличия добавок;

2) основные изменения происходят в областях, поглощение в которых характерно для водородных связей между гидроксильными группами смолы и карбонильными группами добавок (изменение интенсивности около 3363 см^{-1}). На основании полученных данных мы пришли к заключению о том, что введение добавки влияет на число водородных связей, причём при облучении УФ светом поглощение в этой области уменьшается быстрее при введении добавок, чем без них. Изменение пропускания ФР без добавок равно 2%, тогда как с добавкой 2 - 8%. Таким образом, система с добавкой должна иметь контрастность большую в 4 раза. Как и следовало ожидать, увеличение контрастности привело к улучшению качества края фоторезистной маски.

Синтез флуоресцентного полиметилметакрилата в присутствии три-н-бутилбора

Леньшина Н.А., Нючев А.В.

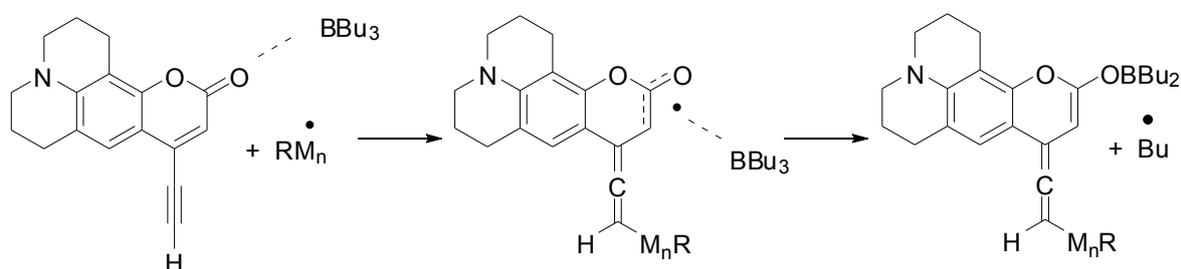
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского



С применением реакции кросс-сочетания Соногаширы синтезирован 8-Этинил-2,3,5,6-тетрагидро-1Н,4Н-11-окси-3а-аза-бензо(де)антрацен-10-он (4-алкинилкумарин) [1], обладающий флуоресцентными свойствами, который был использован при создании флуоресцентного полиметилметакрилата (ПММА). Для введения кумарина в ПММА использовали реакции, предложенные ранее для α,β -непредельных карбонильных соединений [2]: присоединение радикала роста к концу сопряженной системы с образованием стабильного кислородцентрированного радикала, который инертен к мономеру, но с

высокой константой ($\sim 10^6$) вступает в радикальное замещение на атоме бора боралкила.

Исследована полимеризация ММА, инициируемая динитрилом азоизомаляной кислоты, в присутствии три-*n*-бутилбора и 4-алкинилкумарина. Показано, что добавки последнего, а также его концентрация не оказывают влияние на скорость полимеризации и молекулярно-массовые характеристики ПММА. Полученный полимер обладает флуоресцентными свойствами, причем в спектрах растворов полимеров наблюдается смещение полос испускания и поглощения в более коротковолновую область относительно аналогичных полос 4-алкинилкумарина. На основании спектральных исследований, а также данных МАЛДИ, был предложен следующий механизм встраивания кумарина в полимерную цепь:



Литература

- [1]. Alexander V. Nyuchev, Ekaterina A. Sharonova, Nina A. Lenshina, Andrew S. Shavyrin, Mikhail A. Lopatin, Irina V. Balalaeva, Irina P. Beletskaya, Alexey Yu. Fedorov. Synthesis of fluorescent coumarin triazolylglycosides . *Tetrahedron Lett.*, 2011, 52, 4196.
- [2]. Додонов В.А., Гарусова Ж.В., Старостина Т.И., Беганцова Ю.Е. Радикальная полимеризация ММА, регулируемая системой три-*n*-бутилбора, *P*-непедельноекрбонильное соединение. *Высокомолексоед. Серия А.*, 2000, Т.49, 9.1483.

Цезийсодержащие фосфаты $Na_{3-x}Cs_xFe_2(PO_4)_3$ и $Na_{3-x}Cs_xFe(PO_4)_2$ структурных типов коснарита и глазерита

Лобанова О.М., Асабина Е.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Неорганические фосфаты структурных типов коснарита $KZr_2(PO_4)_3$ и глазерита $K_3Na(SO_4)_2$ характеризуются химической инертностью,

термической и радиационной устойчивостью. Благодаря этим свойствам и высокой изоморфной емкости структуры, они изучаются как перспективные матрицы для иммобилизации отходов ядерно-топливного цикла. Известно, что одна из разновидностей радиоактивных отходов представляет собой водный раствор, содержащий высокие концентрации стабильных изотопов (натрия, конструкционных металлов – железа, хрома) и примесные количества радионуклида цезия ^{137}Cs , дающего основной вклад в активность раствора. В настоящей работе изучена возможность вхождения цезия в труднорастворимую структуру каркасных фосфатов вида $\text{Na}_{3-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_{3-x}\text{Cs}_x\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 3.0$).

Фосфаты синтезированы методом совместного осаждения солей из водных растворов. К стехиометрической смеси водных растворов хлоридов натрия, цезия и железа медленно при перемешивании добавляли раствор фосфорной кислоты. Реакционную смесь высушивали при 80°C , затем диспергировали в ступке и подвергали ступенчатой термообработке при $600\text{--}900^\circ\text{C}$ с диспергированием после каждой стадии.

Рентгенофазовый анализ показал, что в системе $\text{Na}_{3-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ в интервале составов $0 \leq x \leq 0.1$ наблюдалось образование фосфатов структуры коснарита, дальнейшее увеличение содержания цезия приводило к образованию смеси фаз соединения типа коснарита и фосфатов цезия и железа. В системе $\text{Na}_{3-x}\text{Cs}_x\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ крайние члены ($x = 0$ и 3.0) кристаллизовались в глазеритоподобной структуре, образцы промежуточных составов представляли собой смеси этих фаз. Правильность индицирования рентгенограмм подтверждена результатами измерения пикнометрической плотности образцов, для которой наблюдалось хорошее согласие с рентгенографической.

Кристаллическая структура соединения $\text{Cs}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ изучена методом Ритвельда. В качестве исходной модели использовали координаты атомов в структуре сульфата калия-натрия. В кристаллической решетке изученного соединения можно выделить два типа колонок: I – из чередующихся тетраэдров PO_4 и полиэдров CsO_{10} , II – из октаэдров FeO_6 и полиэдров CsO_{12} .

Исследована выщелачиваемость цезия из керамического образца фосфата $\text{Na}_{2.9}\text{Cs}_{0.1}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ в дистиллированной воде. Скорость выхода цезия в жидкую фазу была максимальна в первые сутки исследования и быстро уменьшалась со временем. Установившаяся скорость выщелачивания составила величину порядка 10^{-6} г/(см²·сут). Таким образом, по уровню гидролитической устойчивости изученный фосфат не уступает используемым в настоящее время матричным материалам для иммобилизации радионуклидов.

Синтез и исследование люминофоров вида $\text{Ca}_{10.5-1.5(x+y)}\text{Er}_x\text{Yb}_y(\text{PO}_4)_7$ для визуализации живых систем

Маланина Н.В., Шушунов А.Н., Горшкова Е.Н.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

При разработке материалов для биологических применений интерес представляют вещества, содержащие элементы, являющиеся неотъемлемыми составляющими живых систем. В качестве базовых соединений в этом отношении привлекают внимание фосфаты, содержащие кальций. Известно, что фосфор и кальций являются макрокомпонентами живых организмов. В элементном составе человека они составляют: P 1.11%, Ca 1.43%. Основная их часть входит в костную ткань в виде ортофосфата кальция β -Ca₃(PO₄)₂ и гидроксиапатита Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂.

Нанокристаллические материалы на основе таких ортофосфатов, легированные катионами с приемлемыми люминесцентными характеристиками (возбуждение, эмиссия), являются перспективными для использования их в качестве люминофоров для живых систем. Причем для живых систем более благоприятными являются люминофоры (биологические маркеры), в которых испускание света в видимом диапазоне спектра происходит за счёт возбуждения в инфракрасной области, в т.ч. по механизму апконверсии.

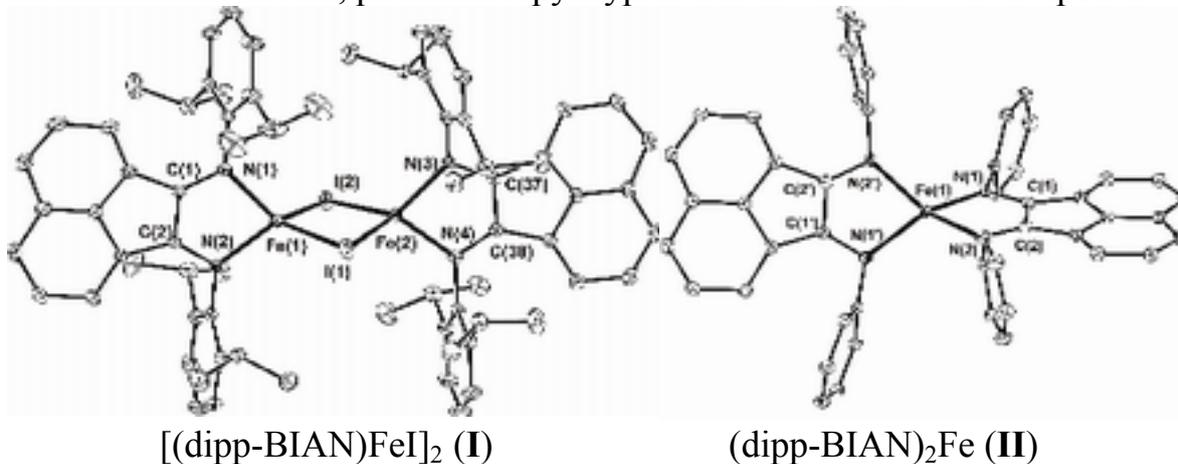
В настоящей работе получены и изучены фосфаты кальция Ca_{10,5-1,5(x+y)}Er_xYb_y(PO₄)₇ с различным содержанием и соотношением лантаноидов Er и Yb ($0 \leq (x+y) \leq 1$; $x/y = 0.17, 0.10, 0.07$). Соединения синтезированы с использованием приемов осадительной технологии и поэтапного нагревания до 1000°C и охарактеризованы методами рентгенофазового анализа и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Полученные вещества имели структуру, аналогичную витлокиту β -Ca₃(PO₄)₂, пр.гр. R3c. Параметры ячейки имели значения в интервале $a = b = (10.42 - 11.12) \text{ \AA}$, $c = (37.14 - 38.15) \text{ \AA}$. Размеры частиц составили $\sim 42 - 57 \text{ нм}$ (метод АСМ). Для изучаемых материалов установлена люминесценция в видимой области спектра $\lambda = 0.525, 0.550$ и 0.650 мкм (зеленый цвет) с интенсивностью, достаточной для обнаружения невооруженным глазом, при возбуждении от источника инфракрасного излучения (в области “терапевтического окна прозрачности”) по механизму апконверсии. Опыты по изучению биосовместимости показали, что фосфаты кальция со структурой витлокита, содержащие Er и Yb, соответствуют критерию безопасности и нетоксичности.

Таким образом, изученные фосфаты могут рассматриваться как основа люминесцентных материалов для визуализации живых систем. Следует отметить, что найденные количественные характеристики необходимых для таких материалов свойств могут быть улучшены: микроструктура за счёт изменения условий технологического процесса синтеза, люминесцентные свойства за счет модифицирования состава соединений в пределах неизменного структурного типа.

Квантово-химическое исследование комплексов железа на основе BIAN
Маслов М.О.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

В данной работе поставлена задача теоретического исследования комплексов железа с *dipp-bian* лигандом (*dipp-bian* = 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен) и сравнение полученных результатов с данными магнетохимии, рентгеноструктурного анализа и ЭПР спектроскопии.



Для всех комплексов проводилась полная оптимизация геометрии с использованием метода нарушенной симметрии для получения начального приближения при вычислении волновых функций для различных спиновых состояний в рамках теории функционала плотности на уровне B3LYP/6-31G(d) с последующей проверкой их на стабильность. Анализ распределения заряда и изучение природы химических связей в комплексах выполнялись в рамках приближений Малликена, NBO и теории Р. Бейдера «Атомы в Молекулах» (AIM).

В ходе исследования была объяснена температурная зависимость магнитного моментов комплексов железа. Оказалось, что спиновая плотность на атоме железа для (I) и (II), рассчитанная из заселенностей по Малликену для наиболее выгодных по энергии септетного и триплетного состояний, составляет 3.77 и 3.82 а.е. соответственно, что отвечает высокоспиновой электронной конфигурации иона металла $^5\text{Fe}^{2+}$. В самых стабильных состояниях молекул (I) и (II) анионы *dipp-BIAN*⁻ связаны с ионом железа антиферромагнитно. Эти результаты хорошо согласуются с экспериментальными по магнетохимии.

Фотолюминесцентные свойства блок-сополимеров полифенилена и полиметилметакрилата

Матвеева О.А., Ильичев И.С.

Научно-исследовательский институт химии

Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

В последние десятилетия заметно возрос интерес к синтезу и исследованию люминесцирующих веществ с новой молекулярной структурой,

что продиктовано поиском новых материалов, обладающих комплексом практически полезных свойств. В частности, блок-сополимеры с чередованием гибкоцепных и жесткоцепных фрагментов являются уникальным классом материалов такого типа. Однако, в настоящее время синтез таких полимеров связан с такими сложностями, как многостадийность процесса, дороговизна и сложность получения исходных материалов.

Метод синтеза блок-сополимеров на основе полифенилена и полиметилметакрилата с участием комплексов нульвалентного никеля позволяет придать получаемым продуктам как флуоресцентные свойства, типичные для полифенилена, так и хорошую растворимость в различных органических растворителях.

Синтез олигофениленов-макроинициаторов был осуществлен по реакции поликонденсации п-дибромбензола в присутствии системы $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2/\text{Zn}$ при 65°C в среде ТГФ с высокими выходами (до 86%). Методом MALDI-TOF масс-спектрометрии установлено, что данные макроинициаторы содержат в своем составе 3 – 7 фениленовых колец. В УФ-спектре полученных олигофениленов наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом 311 нм ($\epsilon = 6,04 \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$), а спектр флуоресценции имеет максимум испускания при 388 нм, что характерно для таких сопряженных ароматических систем, как п-полифенилены.

Последующая полимеризация ММА с использованием данных олигофениленов в качестве макроинициаторов в присутствии каталитической системы $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2/\text{Zn}$ привела к синтезу флуоресцентных блок-сополимеров полифениленов и ПММА с выходами 8 – 26% при 65°C за 15 часов ($M_n=1800 - 8900$ с $\text{PDI}=1.19 - 2.23$). Исследовано влияние концентрации растворителя (ТГФ) и действие лигандов различной природы на синтез данных полимеров. Показано, что увеличении содержания растворителя от соотношения ММА:ТГФ=4:1 до 2:3 и при введении трифенилфосфина выход целевого флуоресцентного продукта возрастает до 55%.

Исследованы фотолюминесцентные свойства полученных блок-сополимеров полифенилен-ПММА, а также их зависимость от условий их синтеза. Показано, что данные полимеры обладают интенсивной флуоресценцией в области голубого света (максимум испускания: 418 – 435 нм) с квантовым выходом 30 – 60%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №11-03-00074).

**Получение и исследование свойств порошков и керамик
фосфорсодержащих сложных оксидов со структурой типа лейцита/
поллуцита. Изучение радиационной устойчивости под действием
ускоренных заряженных ионов Xe^+**

Михайлов Д.А.¹, Болдин М.С.², Сахаров Н.В.²

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

² Научно-исследовательский физико-технический институт

Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Одним из наиболее перспективных подходов обращения с токсичными отходами ЯТЦ является включение их в экологически устойчивые моно- или полифазные матрицы. Особое место среди подобных перспективных фиксаторов компонентов РАО занимают минералоподобные керамические материалы, в т.ч. на основе силикатов и фосфатов. Подобные структуры должны обладать высокой термической, фазовой, гидролитической, радиационной стабильностью.

В данной работе рассмотрены вопросы получения и изучения свойств сложных фосфорсодержащих оксидов со структурой минерала поллуцита в виде порошков (метод синтеза – золь-гель технология) и высокоплотных керамик (метод синтеза – высокоскоростное электроимпульсное спекание SPS). Проведены эксперименты по облучению полученных керамических образцов ускоренными ионами Xe^+ ($E=167$ МэВ).

Объектом исследования было выбрано соединение вида $\text{Cs}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}[\text{Li}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{Al}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$. Полученные порошковые образцы исследовались методами рентгенофазового анализа (РФА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на предмет фазовой и термической устойчивости до 900°C .

Методом SPS при температурах $853-906^\circ\text{C}$ и давлении 70 МПа были получены высокоплотные (относительная плотность 99.6-99.9%) керамические образцы, которые были подвергнуты облучению ТМЗИ Xe^+ с целью аморфизации поверхности и определения пороговых значений флюенса (потока) частиц фиксированной энергии для данного соединения. Контроль степени аморфизации велся методами рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Полученные образцы с долей метамиктной (способной к рекристаллизации) фазы подвергались повторному обжигу при температурах $200-300^\circ\text{C}$ в течение 1-3 ч. Контроль за ходом процесса кристаллизации велся при помощи РФА.

Автор выражает благодарность ЛЯР ОИЯИ, г. Дубна и лично Скуратову В.А. за организацию и помощь в проведении исследований по облучению полученных образцов ТМИЗ Xe^+ .

Избирательное фотометрическое определение хлорит- и гипохлорит-ионов в питьевых водах

Наянова Е.В., Куликов П.Н.

Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского

В настоящее время в качестве дезинфектанта при обеззараживании воды чаще всего используют гипохлорит кальция или натрия. Питьевые воды источников водоснабжения после хлорирования содержат нормируемые компоненты в весьма небольших концентрациях – хлориты: $1 \cdot 10^{-3}$ - $n \cdot 10^{-2}$; хлораты: менее $1 \cdot 10^{-2}$; перхлораты: $n(10^{-4} - 10^{-2})$ мг/л. Величины ПДК вышеприведенных оксоанионов хлора согласно требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01 составляют соответственно 0,2; 20 и 5 мг/л.

Малозатратные методики фотометрического анализа хлорированных питьевых вод не получили широкого распространения, главным образом, по причине недостаточной селективности. Нами предлагается фотометрический способ избирательного определения низких концентраций хлорит- и гипохлорит-ионов в питьевых водах. Реагентом являлся редокс-индикатор метиленовый голубой (класс тиазиновых красителей), который необратимо окисляется при взаимодействии с некоторыми оксоанионами хлора (для каждого из них в условиях различной кислотности).

Метиленовый голубой – наиболее избирательный редокс-индикатор (по сравнению с изученными ранее вариаминным синим, индигокармином и сафранином Т), что объясняется особенностями его строения и величиной «критического потенциала разложения».

Оптическую плотность реакционной смеси, которая закономерно уменьшалась с увеличением концентрации окислителя (оксоаниона хлора), измеряли на спектрофотометре СФ-46 при λ 600 и 670 нм.

Используя различие в «окислительных» потенциалах аналитов предложена следующая последовательность анализа. На первом этапе определяли концентрацию хлорит-ионов (рН 5,5); затем суммарное содержание хлорита и гипохлорита (1М раствор H_2SO_4). Общую концентрацию гипохлорит, хлорит- и хлорат-ионов можно оценить по данным измерения оптической плотности для растворов в присутствии

1 М HCl. Определению перхлорат-ионов (рН 2,5) не мешают другие оксоанионы хлора. Пределы обнаружения составили – для гипохлорита и хлорита: 0,05 мг/л; хлората и перхлората: 0.1 и 0.3 мг/л.

Анализировали воду централизованных систем питьевого водоснабжения различных районов г.Н.Новгорода, а также г. Арзамаса, г. Богородска, г. Сарова и п.г.т. Ковернино, водоснабжение которых осуществляется из артезианских скважин. В разводящих водопроводных сетях районов Н.Новгорода содержание гипохлорит- и хлорит-ионов составило соответственно: 0.08 – 0.12 и 0.06 – 0.11 мг/л. В перечисленных выше населенных пунктах Нижегородской области – на уровне пределов обнаружения. Другие оксоанионы хлора не найдены. Относительная погрешность анализа не превышала 10%. Правильность результатов подтверждена методом добавок, а также сравнением с данными, полученными по методике ГОСТ (определение гипохлоритов) и способом ионной хроматографии (определение хлоритов).

**Термодинамические свойства
поли - 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата**

Огурцов Т.Г., Маркин А.В., Зайцев С.Д.

Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского

Сополимеры фторакрилата, в том числе узкодисперсные, могут найти применение в новых медицинских технологиях – в качестве материала наноконтейнеров при организации направленного транспорта лекарственных средств, при стентировании – в качестве защитной оболочки, препятствующей отложениям на стенках сосудов, а также в сердечно-сосудистой и других областях восстановительной хирургии. К настоящему времени термодинамические свойства поли-2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата (ПОФПА) в литературе отсутствуют. Однако они необходимы для теплофизических расчетов свойств процессов с их участием, в том числе модифицирования.

В настоящей работе методами прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии впервые изучена температурная зависимость теплоёмкости узкодисперсного ПОФПА в области 6–400 К. Установлено, что в изученной области образец существовал в стеклообразном (ст.) и высокоэластическом (в.э.) состояниях. Определены и проанализированы стандартные термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния. Оценены значения конфигурационной и нулевой энтропии. По полученным экспериментальным данным были рассчитаны стандартные термодинамические функции: теплоемкость $C_p^0(T)$, энтальпия $H^0(T) - H^0(0)$, энтропия $S^0(T)$ и функция Гиббса $G^0(T) - H^0(0)$ в области от $T \rightarrow 0$ до 400 К для стеклообразного и высокоэластического состояний; а также оценено значение стандартной энтропии образования ОФПА (в.э.) при температуре 298.15 К.

Низкотемпературная ($T < 50$ К) теплоемкость проанализирована на основе теории теплоемкости твердых тел Дебая и мультифрактальной модели обработки теплоемкости. Была определена фрактальная размерность и сделано заключение о топологической структуре ПОФПА.

Проведено сопоставление теплоемкости и термодинамических узкодисперсного и широкодисперсного образцов ПОФПА. В частности, было обсуждено влияние степени дисперсности на характеристики расстеклования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-00782-а).

**Механизм образования β -агостических силилиimidных комплексов
молибдена. Квантово-химическое исследование**

Охапкин А.И.,¹ Игнатов С.К.,¹ Никонов Г.Н.²

Силиламидные комплексы переходных металлов с β -агостическими Si-H...M связями (напр., **3**) обладают необычными структурами и уникальной реакционной способностью, в связи с чем исследования механизмов их образования и дальнейших реакций представляют значительный интерес.^[1]

В данной работе методом функционала плотности был изучен механизм реакции имидного комплекса $(^t\text{BuN}=\text{Mo})(\text{PMe}_3)_2$ (**1**) и фенилсилана с образованием $(^t\text{BuN}=(\eta^3\text{-HPhSi-}^t\text{BuN-SiPhH}\cdots)\text{Mo}(\text{SiH}_2\text{Ph})(\text{H})(\text{PMe}_3)_2$ (**2**). Расчет проводился с использованием функционала B3PW91 с псевдопотенциалом LANL2DZ для атома Mo, базисом 6-31G(d,p) для гидридного атома H и базисом 6-31G(d) для остальных атомов.

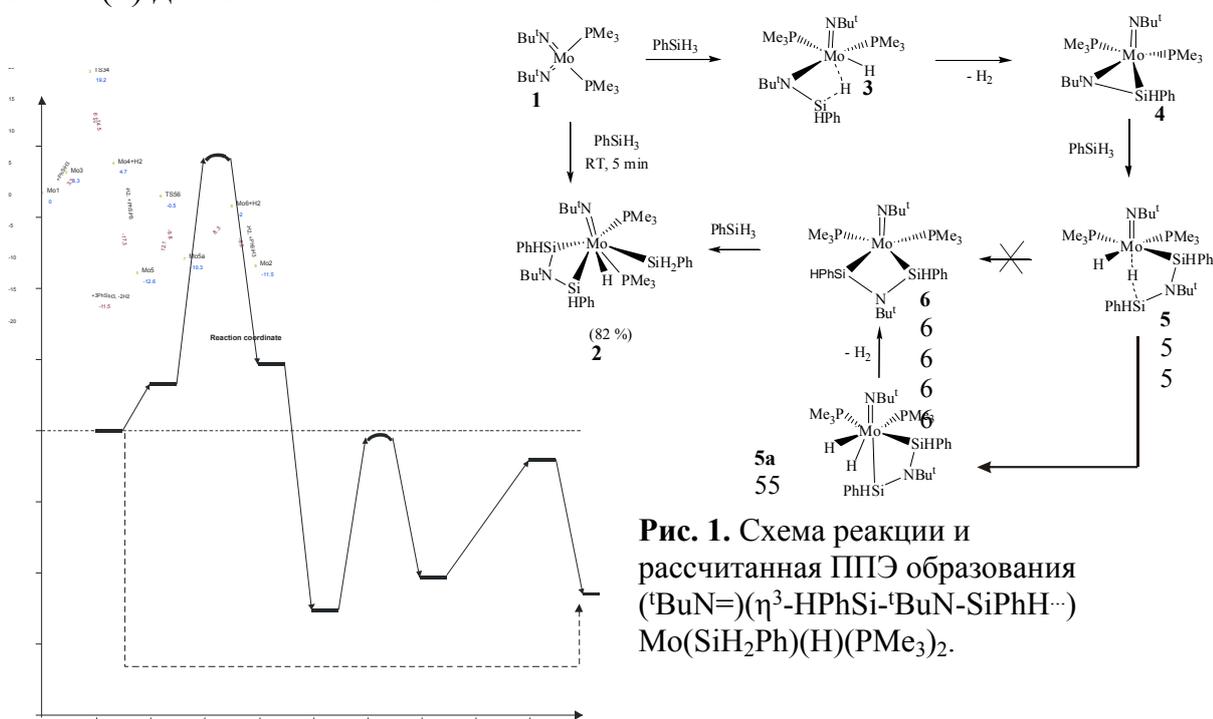


Рис. 1. Схема реакции и рассчитанная ППЭ образования $(^t\text{BuN}=(\eta^3\text{-HPhSi-}^t\text{BuN-SiPhH}\cdots)\text{Mo}(\text{SiH}_2\text{Ph})(\text{H})(\text{PMe}_3)_2$.

Фрагмент исследованной ППЭ показан на рисунке. Энергия реакции составляет $-11,5$ ккал/моль. Самой медленной стадией процесса (с активационным барьером в $15,9$ ккал/моль) является отрыв молекулы водорода от комплекса **3** с образованием силаниминового интермедиата **4**. Наиболее энергетически выгодным является комплекс **5**, содержащий два фенилсилановых остатка, который устойчивее конечного продукта реакции на $1,1$ ккал/моль. Комплекс **5** при этом претерпевает дальнейшее превращение в **6** через интермедиат **5a**, содержащий два атома водорода, гидридно-связанных с атомом Mo.

Литература

- [1]. Khalimon A. Y., Simionescu R., Nikonov G. I. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 7033–7053.

Квантово-химическое моделирование парамагнитных клозо-рутенакарборанов в контролируемой радикальной полимеризации

Охапкин А.И., Гришин И.Д., Щепалов А.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского

Парамагнитные клозо-рутенакарбораны с фосфиновыми лигандами $C_2B_9H_{11}Ru(PR_3)_2Cl$ на протяжении последних лет являются объектами интенсивных исследований. Во многом это связано с возможностью их применения в процессе контролируемой радикальной полимеризации, протекающей по механизму с переносом атома (ATRP). Методы квантовой химии позволяют достаточно точно описать поведение атома галогена в координационной сфере рутения, и тем самым предсказать термодинамические параметры инициирования полимеризации:



Квантово-химическое моделирование проведено с использованием теории функционала плотности с гибридным функционалом B3LYP и базисным набором Lanl2DZ. Локальные минимумы охарактеризованы расчётом колебательных частот. В таблице приведены расчетные энергетические параметры реакции отрыва атома галогена от галоидалкилов парамагнитными клозо-рутенакарборанами общей структуры $C_2B_9H_{11}Ru(PR_3)_2Cl$. Расчёт выполнен для двух инициаторов – четыреххлористого и четырехбромистого углерода. Пересчет к термодинамическим функциям выполнен на основании уравнений статистической термодинамики.

Таблица

Термодинамические параметры инициирования полимеризации по механизму с переносом атома с участием комплексов $C_2B_9H_{11}Ru(PR_3)_2Cl$

Инициатор	Фосфиновый лиганд	Δ_rH (298), ккал/моль	Δ_rG (298), ккал/моль
CCl ₄	(PPhMe ₂) ₂	14,5	13,9
	MePhP-(CH ₂) ₃ -PPhMe	30,5	30,1
	Ph ₂ P-(CH ₂) ₃ -PPh ₂	32,7	32,8
	C ₂ B ₉ H ₁₀ -o-(C ₆ H ₄)PPh-(CH ₂) ₃ -PPh ₂	35,3	34,4
CBr ₄	(PPhMe ₂) ₂	12,5	12,4
	MePhP-(CH ₂) ₃ -PPhMe	29,9	29,2
	Ph ₂ P-(CH ₂) ₃ -PPh ₂	32,2	32,0
	C ₂ B ₉ H ₁₀ -o-(C ₆ H ₄)PPh-(CH ₂) ₃ -PPh ₂	35,8	35,0

Переход от монодентантных фосфиновых лигандов к лигандам мостикового типа сопровождается увеличением энтальпии изученной реакции, что должно приводить к улучшению контроля полимеризации. Значительно меньший эффект оказывает изменение основности фосфинов, а также введение ковалентного связывания карборанового и фосфинового лиганда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы», ГК № 16.740.11.0593).

Теплопроводность теллуритного стекла $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$

Гудкова Е.Д., Плехович А.Д., Плехович С.Д.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Интерес к теллуритным стёклам объясняется их широким применением в оптоэлектронике и волоконной оптике, так как характеризующихся высокой стабильностью и химической устойчивостью, широкой полосой пропускания, высокими значениями показателя преломления ($n_d = 1.82\text{-}2.27$) и нелинейных свойств. Точно определенные физико-химические свойства стёкол, в том числе и теплопроводность, позволяют справиться с задачей оптимизации процесса вытяжки световодов из заготовок стекла.

Цель настоящей работы – развитие методики обработки термографических данных для определения теплопроводности твердых веществ и нахождение коэффициента теплопроводности стекла $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ в интервале температур 430-600 К.

Для измерения мы использовали термоанализатор STA 409 PC Luxx фирмы Netzsch. Объектом нашего исследования является высокочистое теллуритное стекло $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{WO}_3)_{0.24}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.04}$. Для измерения теплопроводности использованы следующие чистые металлы: индий, олово и свинец, помещенные в алюминиевый тигель. При этом навески чистого металла выбраны с таким расчетом, чтобы при плавлении полностью покрывали дно тигля. Это позволяет использовать металл в тигле многократно, и упростить эксперимент, предотвращая прибор от возможных загрязнений. При измерении подготовленный таким образом тигель с металлом помещался непосредственно на цилиндрический исследуемый образец стекла.

Термографически найденные температура и энтальпия плавления использованных металлов соответствуют литературным данным. Далее мы использовали три дисковых образца одинакового диаметра, имеющие разные высоты и эталонные образцы из высокочистого кварцевого стекла, так же, при одинаковом диаметре и разных высотах. Для экспериментов использовалась следующая программа термографирования - до температуры приблизительно

на 20 градусов меньшей температуры плавления металла скорость нагрева составляла 10 К/мин, а в области пика плавления уменьшалась до 0,5 К/мин, что позволило снизить температурный градиент в образце. Измерения велись в токе аргона с расходом 60 мл/мин.

В данной работе представлены результаты определения теплопроводности стекла по зависимости наклона линейного участка ДСК кривой плавления ряда металлов от теплового потока через исследуемые образцы различной толщины. Совместная обработка результатов термографирования эталонных образцов кварцевого стекла и образцов исследуемого стекла $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{WO}_3)_{0.24}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.04}$ позволила с погрешностью 2% найти значения коэффициента теплопроводности последнего $\lambda(T) = 1.13(429.75); 1.27(505.05); 1.40(600.65)$ Вт·м⁻¹·К⁻¹ при температурах плавления индия, олова, и свинца соответственно.

Изучение структуры переходных состояний и механизмов реакций взаимодействия окисей азот- и серу-содержащих веществ

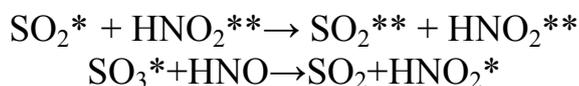
Плехович С.Д., Плехович А.Д., Зеленцов С.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

В настоящее время исследованиям механизмов различных реакций уделяется все больший интерес. Темой нашей работы является изучение структуры переходных состояний и механизмов реакций взаимодействия окисей азот- и серу-содержащих веществ.

Нами проведено квантово-химическое исследование фотохимических реакций с участием взаимодействия оксидов серы (II,IV,VI), с азотсодержащими соединениями в синглетном и триплетном состояниях. Использован метод функционала плотности UB3LYP/6-31g.

Поиск геометрического строения переходных состояний проведен при помощи процедур QST2 и QST3 из программного комплекса Gaussian03. Критерием корректности результатов расчета служило наличие только одной мнимой частоты для соответствующей молекулярной системы. Правильность нахождения пути реакции определяли при помощи восстановления координаты реакции в рамках метода IRC. В качестве примера ниже приведены реакции:



Таблица

Энергия активации исследуемых реакций, E_a , (ккал/моль)

Реакция	Тип ПС	$E_a(S_0)$	$E_a(T_1)$
$\text{SO}_2^* + \text{HNO}_2^{**} \rightarrow \text{SO}_2^{**} + \text{HNO}_2^*$	ПС-1	115.22	66.25
$\text{SO}_3^* + \text{HNO} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{HNO}_2^*$	ПС-2	1,092	1.4566

Звездочкой «*» обозначен атом кислорода перемещающийся из серу-содержащего вещества в азот-содержащее.

Таким образом, из приведенных результатов мы можем сделать выводы: (1) реакции вероятнее всего протекают в триплетном состоянии; (2) они включают переходные комплексы сходной структуры с образованием нитрозооксидного фрагмента.

Литература

- [1]. С.В. Зеленцов, Н.В. Зеленцова, А.А. Щепалов. Аддукты нитренов с кислородом в реакциях фотоокисления органических азидов. //Химия высоких энергий. 2002. Т. 36. № 5. С.366-373.
- [2]. С.В.Зеленцов, Н.В.Зеленцова, А.Б.Жезлов, А.В.Олейник, Фотоокисленианалогичне органических азидов // Химия высоких энергий.2000.Т.34.№3.С.201-208.

Оптимизация методики синтеза фосфатов и сложных оксидов с различными структурами, содержащих 1-, 2-, 3- и 4-х зарядные катионы

Потанина Е.А., Михайлов Д.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

В последнее время интенсивно исследуются фосфаты каркасного строения. Они представляют интерес для ядерных технологий (иммобилизация отходов), внимание привлекают их оптические и магнитные свойства, устойчивость в воде и расплавах солей. Широкие возможности изоморфного замещения катионов в рамках одной или нескольких структур дают основания полагать о перспективе данных соединений как объектов, синтезируемых под конкретную задачу («материалы по плану»). Для практического применения важны также способ и конкретная методика синтеза.

При синтезе данных фосфатов используют обычно либо «сухие» методы, основанные на твёрдофазных реакциях, либо осадительные и золь-гель процессы, осуществляемые в водных растворах. И те и другие включают стадии высокотемпературной термической обработки промежуточных продуктов (600-1100°C), которые, как правило, являются длительными (их продолжительность достигает нескольких десятков часов). Снижение температурных и временных характеристик синтеза (вместе или отдельно) могло бы сделать технологию синтеза менее энергозатратной, а для приготовления радиоактивных материалов также экологически целесообразной за счет снижения выхода радионуклидов в газовую фазу при термических воздействиях.

Оптимизацию методики синтеза изучили в настоящей работе для фосфатов $K_2Mg_{0,5}Zr_{1,5}(PO_4)_3$ (тип лангбейнита), $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP), $CsMgPO_4$ (тип тридимита), $Cs_{0,875}Ba_{0,125}[Li_{0,125}Zn_{0,875}Al_{0,5}P_{1,5}O_6]$, $Cs[Mg_{1,2}Al_{0,2}P_{1,6}O_6]$, $Cs[Mg_{0,2}Al_{1,7}P_{1,1}O_6]$ (тип поллуцита). Для соединений со структурами NZP, тридимит, поллуцит было изучено влияние продолжительности высокотемпературной стадии обработки на образование монофазного продукта. Для соединения $K_2Mg_{0,5}Zr_{1,5}(PO_4)_3$ было дополнительно изучено влияние различных условий: фазовое состояние реактивов, последовательность их

смешения, длительность стадии добавления осадителя, введение органического комплексообразователя (лимонная кислота), высаливателя (этиловый спирт), температурный режим гелеобразования и высушивания, продолжительность стадии диспергирования между стадиями термической обработки на фазовую, химическую индивидуальность и на термическую устойчивость.

Монофазные продукты с ожидаемыми структурами были сформированы при общей продолжительности стадий высокотемпературной обработки равной 10 часам, при конечной температуре 900 °С (для сравнения: по литературным данным разных авторов она составляет 80-100 часов). В процессе работы удалось (воспроизводимо) получить нанопорошки с размерами кристаллитов 40-80 нм. Образцы исследовали методами рентгенофазового анализа (рентгеновский порошковый дифрактометр Shimadzu LabX XRD-6000), дифференциальной сканирующей калориметрии (дифференциальный сканирующий калориметр Setaram LABSYS DSC 1600).

Электролюминесценция бензол-фенольных и -нафтольных комплексов Pr, Nd, Ho, Er, Tm и Yb

Пушкарев А.П.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

Соединения, способные генерировать ИК излучение, представляют особый интерес как рабочие материалы для использования в волоконно-оптических линиях связи, в медицине для диагностики и терапии, в приборах ночного видения, охранных системах и других областях оптоэлектроники.

К числу наиболее перспективных ИК эмиттеров относятся комплексы Pr, Nd, Ho, Er, Tm и Yb. Перечисленные металлы, благодаря низколежащим резонансным f подуровням, обладают свойством при фото- или электровозбуждении генерировать излучение, охватывающее практически весь диапазон ближней ИК области: от 794 нм (Tm) до 2940 нм (Er). Однако запрет по четности для f - f переходов обуславливает низкую эффективность люминесценции. Частичное снятие запрета может быть достигнуто подбором лигандного окружения иона лантаноида Ln^{3+} . Нами предпринята попытка получить комплексы, обладающие повышенной эмиссионной активностью, используя в качестве лигандов замещенные фенолы и нафтолы.

Трис[2-(1,3-бензоксазол-2-ил)феноляты, трис[2-(1,3-бензотиазол-2-ил) фено-ляты, трис[2-(1,3-бензоксазол-2-ил)нафтоляты и трис[2-(1,3-бензотиазол-2-ил) нафтоляты Pr, Nd, Ho, Er, Tm и Yb общей формулы $R_2Ln(\mu-R)_2LnR_2$ синтезированы реакциями фенолов и нафтолов с соответствующими силиламидами $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$. По данным PCA соединения являются centrosymmetric димерами, в которых ионы лантаноида окружены двумя терминальными и двумя мостиковыми лигандами. Электролюминесцентные свойства комплексов изучались на трехслойных OLED-ячейках с

конфигурацией ITO/TPD/Complex/BATH/Yb .

Для всех бензозольных комплексов наряду с лиганд-центрированной эмиссией наблюдалась металл-центрированная эмиссия. Зарегистрировано излучение на характерных длинах волн: для Pr (605 нм), Nd (808 нм, 882 нм, 1069 нм, 1347 нм), Ho (663 нм), Er (527 нм, 548 нм, 1539 нм), Tm (794 нм) и Yb (982 нм). В спектрах ЭЛ всех бензозольных комплексов отмечается батохромный сдвиг лиганд-центрированной эмиссии и увеличение интенсивности металл-центрированной эмиссии для комплексов Tm и Yb.

ИК эмиссия комплексов Pr и Ho не зарегистрирована. Комплекс трис[2-(1,3-бензотиазол-2-ил)нафталят-О,N]иттербия обнаружил самую высокую среди органолантаноидных ИК эмиттеров интенсивность излучения – более 800 мкВт/см².

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 10-03-00190, 11-03-97037р).

Влияние атмосферы отжига на диффузию ионов Co²⁺ в CVD-ZnSe

Родин С.А., Балабанов С.С., Гавришук Е.М.

Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девятовых РАН

Кристаллы ZnSe, легированные ионами Co²⁺, в основном, применяются как пассивные затворы для лазеров на стекле с эрбием, работающих на длине волны 1.54 мкм. Интерес к таким лазерам связан с их безопасностью для зрения, что определяет широкое их применение [1]. Основным методом получения таких кристаллов, дающим хорошие результаты, является высокотемпературное диффузионное легирование исходно чистого ZnSe. В связи с этим целью нашей работы стало исследование влияния условий отжига (температуры, атмосферы) на диффузию ионов Co²⁺ в CVD-ZnSe.

Для легирования использовались образцы поликристаллического CVD-ZnSe в форме таблеток диаметром 12 мм и толщиной 2.5 мм, на одну из сторон которых путем электронно-лучевого испарения был нанесен металлический кобальт толщиной ~1 мкм. Диффузионный отжиг проводился в кварцевых ампулах в атмосфере аргона, селена и цинка при температурах 900°C, 950°C, 1000°C и 1050°C. После отжига из образцов вырезались плоскопараллельные пластины, боковые грани которых полировались. Для определения профиля распределения ионов Co²⁺ в CVD-ZnSe пластины сканировались Tm:YLF лазером на 1.908 мкм перпендикулярно направлению диффузионного потока.

Используя одномерную модель диффузии из тонкой пленки в полуограниченное пространство (при условии, что коэффициент диффузии не зависит от концентрации диффузанта) вычислены значения эффективных коэффициентов диффузии ионов Co²⁺ в CVD-ZnSe при различных условиях отжига (таблица 1), а также энергии активации диффузии ионов Cr²⁺ в CVD-

ZnSe в атмосфере аргона ($E_A(\text{Ar}) = 3.5 \pm 0.5 \text{ эВ}$) и селена ($E_A(\text{Se}) = 2.1 \pm 0.7 \text{ эВ}$). Значение энергии активации диффузии кобальта в CVD-ZnSe в атмосфере аргона близко к энергии активации в монокристалле ZnSe. Концентрация ионов Co^{2+} в образцах, отожженных в парах цинка, меньше предела обнаружения методики лазерного сканирования.

Таблица

Коэффициенты диффузии ионов Co^{2+} в CVD-ZnSe, $\text{см}^2/\text{с}$

Атмосфера	900°С	950°С	1000°С	1050°С
Аргон	1×10^{-10}	6×10^{-10}	2×10^{-9}	5×10^{-9}
Селен	1.7×10^{-11}	3×10^{-11}	7×10^{-11}	1.7×10^{-10}
Цинк	$< 1 \times 10^{-11}$	$< 2 \times 10^{-11}$	$< 4 \times 10^{-11}$	$< 5 \times 10^{-11}$

Литература

- [1]. Ильичев, Н.Н. Исследование нелинейного пропускания кристаллов ZnSe:Co²⁺ на длине волны 1.54 мкм/ Н.Н. Ильичев, П.В. Шапкин, С.Е. Мосалева, А.С. Насибов// Квантовая электроника 34 №12 (2004), С. 1169-1172.

**Влияние различных классов органических веществ на термоокислительную стабильность дизельного топлива
Романовская А.Б., Зинина Н.Д., Зинин В.Д., Щепалов А.А.**

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Наша планета уже в настоящее время находится в начальной стадии экологического кризиса, очевидно, что это результат увеличения выбросов вредных веществ образующихся при сжигании нефтяного топлива. Осознавая эту проблему, в последнее десятилетие резко ужесточились требования к качеству выпускаемого дизельного топлива, так в РФ с 2008 года введен в действие технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» (постановление Правительства РФ №118 от 27 февраля 2008 года).

Гидроочищенное дизельное топливо имеет высокие экологические показатели, однако многие природные гетероорганические соединения, удаляемые в процессе гидроочистки, являются ингибиторами окисления, а также обладают хорошими смазывающими свойствами. Это становится причиной снижения термоокислительных свойств и трибологических характеристик топлив. Понижение термоокислительных свойств приводит к накоплению в топливах при хранении и транспортировке продуктов окисления, в основном кислот и смол. Следствием этого является сокращение сроков хранения топлив. Ухудшение трибологических характеристик, в свою очередь, ведет к понижению противоизносных свойств и усилению износа топливной системы автомобиля.

В связи с вышесказанным изучено влияние различных классов гетероорганических веществ на термоокислительные свойства гидроочищенного дизельного топлива, полученного промышленным способом. В частности, исследовано окисление дизельного топлива в присутствии о-, м-, п-крезолов, нонановой кислоты, нонилового спирта, хинолина и ряда индивидуальных сероорганических соединений – дифенилсульфида, дифенилдисульфида, гексантиола-1.

Влияние гетероорганических веществ на скорость поглощения кислорода дизельным топливом определяется их природой. Так в концентрации 600 ppm хинолин и нонановая кислота ускоряют окисление топлива, в два и почти в три раза, соответственно. Дифенилдисульфид и нониловый спирт в такой же концентрации не оказывают влияния на процесс окисления, в то время как дифенилсульфид замедляет окисление практически в два раза, крезолы в три раза, а гексантиол примерно в шесть раз. Также установлено, что действие серосодержащих соединений на термоокислительные свойства топлива зависит от их концентрации.

Таким образом, крезолы могут быть использованы в качестве антиокислительных присадок к дизельному топливу для увеличения сроков его хранения, так как их введение приводит к понижению смолообразования и скорости поглощения кислорода.

Лантаноидсодержащие поликристаллические соединения структурного типа $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ как основа новых материалов для биоимиджинга

Савиных Д.О.¹, Канунов А.Е.¹, Горшкова Е.Н.²

¹ *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

² *Научно-образовательный центр «Физика твердотельных наноструктур»*

Развитие методов визуализации открывает новые возможности для прижизненного наблюдения флюоресценции как на уровне отдельных клеток и их структур, так и организма в целом. Биологический материал, как правило, флюоресцирует крайне слабо, но благодаря применению разнообразных люминофоров, способных специфически окрашивать разные структуры тканей и клеток, стал активно применяться метод флюоресцентной микроскопии. Проблема подбора и использования оптических биомаркеров на данный момент остается одной из самых актуальных.

В работе исследуются биосовместимые наноструктурированные материалы с высокими эмиссионными характеристиками в видимой области спектра на основе фосфатов семейства $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP) для будущего использования их с целью визуализации живых клеток и тканей (биоимиджинга).

Выполнено кристаллохимическое моделирование соединений из класса фосфатов и фосфатосиликатов NZP строения, содержащих кальций и лантаноиды Er и Yb; проведен их синтез, исследовано влияние выбранной методики на формирование монофазных порошков с ожидаемой структурой и их микроструктуру, исследованы люминесцентные свойства при возбуждении инфракрасным светом (в области высокопроницаемого “терапевтического окна”), и оценена биосовместимость.

В качестве объектов исследования выбраны фосфаты и фосфатосиликаты Ca, Zr, Er, Yb с различными концентрациями и соотношениями Er и Yb (1:1, 1:4, 1:10), образующие ряды: $\text{Ca}_{0.5-1.5(x+y)}\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (I), $\text{Ca}_{0.75-1.5(x+y)}\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_{0.5}(\text{PO}_4)_{2.5}$ (II). Общую концентрацию лантаноидов Er и Yb изменяли в пределах: $0.01+0.0025 \leq x+y \leq 0.10+0.10$ (ряды I), $0.01+0.01 \leq x+y \leq 0.20+0.20$ (ряд II).

Соединения получены золь-гель методом. Процесс коллоидообразования в разных опытах проводили при температурах: 1) 0; 2) 20; 3) 80 °C. В некоторых экспериментах использовали действие ультразвука.

Гель нагревали при 90, 600 и 800 °C в течение 24 ч на каждой стадии. В промежутке между ними образцы измельчали, либо эта стадия отсутствовала.

Методы исследования: дифференциально-сканирующая калориметрия, инфракрасная спектроскопия, рентгенофазовый анализ, атомно-силовая микроскопия, флуоресцентная микроскопия.

Установлено, что соединения с ожидаемой структурой NZP образовались при $T_{\text{кон.}}=800^\circ\text{C}$. Выбраны оптимальные условия синтеза для формирования кристаллического монофазного продукта со средним размером частиц $r \sim 55 \pm 15$ нм с нормальной функцией распределения по размеру r .

Для спектров люминесценции фосфатов, содержащих Er и Yb, характерны две области эмиссии: в видимой и ближней инфракрасной областях спектра при возбуждении от ИК источника ($\lambda = 0.977$ мкм): 0.525 и 1.55 мкм, соответственно. Время затухания люминесценции составило ~ 3 мс (для $\lambda = 1.55$ мкм) и уменьшалось с увеличением общей концентрации Er^{3+} и Yb^{3+} во всех образцах. Определены области эмиссии в видимом диапазоне длин волн с наиболее высокими интенсивностями при количественном соотношении Er и Yb, равном $x:y = 1 : 10$ независимо от их общего содержания $x+y$. Люминесценция в видимой области спектра характеризуется интенсивностью достаточной для обнаружения невооруженным глазом.

Образцы с лучшими составами по фазовой чистоте и микроструктуре ($r = 50$ нм), полученные в более простых технологических режимах (температура перемешивания при осаждении 20 °C, отсутствие диспергирования на стадиях термической обработки), испытывали в системах с нейтрофильными гранулоцитами с целью выявления возможной токсичности полученных фосфатов. Готовили общую суспензию специально полученных клеток нейтрофилов ($2 \cdot 10^6$ клеток/мл) и порошков фосфата (10^{-4} мг/л), термостатировали при 37°C в течение 30 мин, добавляли раствор пропидиума

йодида (PI) ($5 \cdot 10^{-5}$ мг/мл) для окраски клеток. Нейтрофилы, флюоресцирующие за счет комплекса ДНК-PI, считались погибшими. Жизнеспособность нейтрофилов после 30 мин инкубации с фосфатами сохраняется на уровне 95–98%.

В целом на основании полученных результатов по элементному составу соединений, их микроструктуре, оптическим свойствам и биосовместимости заключаем, что представленные материалы соответствуют требованиям для биоимиджинга.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 11-04-97036 р_Поволжье_a).

Получение и свойства органо-неорганических сополимеров на основе монометакрилата этиленгликоля и изопророксида титана

**Саломатина Е.В.¹, Смирнова Л.А.¹, Маркин А.В.¹, Гуленова М.В.¹,
Дроздов М.Н.²**

¹ *Нижегородский Государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

² *Институт физики микроструктур*

В последнее время внимание исследователей привлекают новые гибридные материалы, состоящие из органического и неорганического компонентов [1, 2]. Особый интерес представляют гибриды на основе диоксида титана. Серия работ посвящена изучению кинетики образования Ti^{3+} -центров в результате УФ или γ -индуцированного перехода $Ti^{4+} + e \rightarrow Ti^{3+}$ в коллоидном TiO_2 [3], в гелях на основе полититаноксида $(-TiO-)_n$ [4] и органо-неорганических гибридных композициях на основе $(-TiO-)_n$ [5]. Такие материалы интересны с точки зрения применения их в качестве фотокатализаторов [6], фотоэлектрических элементов и в фотонике [7].

Наибольшая эффективность разделения зарядов наблюдается в гелях $(-TiO-)_n$. Однако они являются неформоусойчивыми. В этой связи перспективным является синтез гибридных сополимеров, в которых титаноксидный компонент стабилизирован полимерной матрицей органической природы. Исходными компонентами в этом случае могут являться алкоксид титана, способный претерпевать «золь-гель» превращение в полититаноксид $(-TiO_2-)_n$, и органический мономер, содержащий двойные связи, который далее полимеризуется, образуя органическую матрицу.

В работе двухстадийным методом были получены оптически прозрачные гибридные органо-неорганические сополимеры на основе изопророксида титана и монометакрилата этиленгликоля с различным соотношением компонентов. Также созданы гибриды на основе тройных систем, содержащие в качестве третьего компонента гликолид или лактид. Светопропускание образцов составляет $\sim 90\%$. Доказано протекание обменных реакций между компонентами реакционной системы. Методом малоугловой рентгенографии

установлено существование упорядоченной структуры $(-\text{TiO}-)_n$ в гибридных образцах. Сополимеры сохраняют уникальные оптические свойства, характерные для гелей полититаноксида. Скорость фотохромного перехода зависит от состава композиции, светопропускание образцов после УФ-облучения составляет 50%. Прочность полученных сополимеров на основе двухкомпонентных систем зависит от состава и при высоком содержании органического компонента может достигать 6 МПа. При введении в систему третьего компонента прочность сополимеров уменьшается до 1.3 МПа, удлинение увеличивается до 136%.

Литература

- [1]. Sanchez C., de A. A. Soler-Illia G. J., Ribot F., Lalot T., Mayer C. R., Cabuil V. Designed Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites from Functional Nanobuilding Blocks // Chem. Mater. 2001. V.13. P. 3061-3083.
- [2]. P. Gorbovyi, A. Uklei, O. Brinza, M. Traore, K. Chor, L. Museur, A. Kanaev. Novel nanostructured pHEMA-TiO₂ hybrid materials with efficient light-induced charge separation // Nanoscale., -2011, - V. 3,- pp.1807-1812,
- [3]. A. Safrany, R. Gao, J. Rabani, Rad. Phys. Chem. B. 65 (2002) 599,
- [4]. C. Sanchez, F. Ribot // New J. Chem., 1994, V.18, P. 1007-1047.
- [5]. A. I. Kuznetsov, O. Kameneva, N. Bityurin, L. Rozes, C. Sanchez and A. Kanaev. Laser-induced photopatterning of organic-inorganic TiO₂-based hybrid materials with tunable interfacial electron transfer // Phys. Chem. Chem. Phys., - 2009. - V. 11, - pp. 1248-1257.
- [6]. R. Isono, T. Yoshimura, K. Esumi. Preparation of Au/TiO₂ nanocomposites and their catalytic activity for DPPH radical scavenging reaction // J. of Coll. And Interface Science, - 2005, - V. 288, - 177-183.

Марганецсодержащие фосфаты как основа новых люминофоров.

Получение, кристаллографическое исследование, люминесценция

Смелова Н.А., Сальников П.Ю., Глорье Б.

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского

При разработке светодиодных технологий получения белого цвета для экологически безопасных источников освещения нового поколения актуальным является поиск и исследование новых люминофоров для совершенствования оптических характеристик таких устройств.

В рамках этой проблемы интерес представляют кристаллические материалы на основе соединений, структура которых обеспечивает возможность целенаправленно изменять составы (за счёт изоморфных замещений) с целью управляемого регулирования их оптических свойств.

В этом отношении фосфаты со структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP), широко исследуемые для различных областей применения, рассматриваются как перспективные и для указанной проблемы.

В настоящей работе в качестве объектов исследования выбраны Mn-содержащие фосфаты NZP-строения с предполагаемым свечением в области красно-оранжевого диапазона спектра при возбуждении от УФ источника.

Фосфаты вида $\text{Ca}[\text{Mn}_{0.5-x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3]$, $0 \leq x \leq 0.5$, были синтезированы и исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА) (Shimadzu LabX XRD-6000, CuK_α , $\lambda=1.5418$ нм), дифференциально-термического анализа (ДСК) (Setaram LABSYS DSC 1600), фотолюминесценции (ФЛ) (спектрофлюориметр SPEX-FL212).

В образцах, синтезированных методом осаждения из водно-солевых систем в присутствии высаливателя этилового или изопропилового спирта на начальной стадии с последующей постадийной термической обработкой осадков, обнаружено методом РФА формирование фаз NZP-строения (ромбоэдрич., пр. гр. $R\bar{3}c$) при $T=600-700^\circ\text{C}$ и превращения их при $T>700^\circ\text{C}$ в фазы с другой структурой. Аналогом этих фаз, как установлено, является фосфат вида $\text{CaZr}(\text{PO}_4)_2$ (монокл., пр. гр. $P2_12_12_1$). В этом случае фосфаты с Mn-Mg могут быть представлены как $\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1/3(1-x)}\text{Mg}_{1/3x}\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 1$) (состав аналогичен вышеприведённой формуле). При этом изменяется тип координационного полиэдра: от октаэдра, к.ч.=6, к одношапочному октаэдру, к.ч.=7. Наличие этого обратимого фазового перехода подтверждено методом ДСК. Высокотемпературная полиморфная модификация испытывала термическую деструкцию при $T=1000-1100^\circ\text{C}$.

Люминесценция фосфата $\text{CaMn}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ обеих структурных форм находилась в области 500-600 нм при $\lambda_{\text{em.max}}=558$ нм и $\lambda_{\text{em.max}}=548$ нм для низко- и высокотемпературных модификаций соответственно ($\lambda_{\text{ex}}=337$ нм). Интенсивность эмиссии зависела от типа структуры - имела более высокое значение (~ в 500 раз) для высокотемпературной формы.

Работа выполнена по международному контракту между ННГУ и Университетом Бордо (Франция) "Изучение фосфатов для люминесцентного применения" от 25 ноября 2009 года.

Каталитическая активность карбеновых комплексов вольфрама: стерические и электронные факторы

Самсонов М.А.

Институт металлургической химии им. Г.А.Разуваева РАН

Интерес к карбеновым комплексам W типа $\text{R}_3\text{E}-\text{CH}=\text{Mo}(\text{NAr})(\text{OR}')_2$ (E=C, Si, Ge; R = Bu^t , PhMe_2C и т.д.; Ar=2,6- $\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3$; R'= Alkyl, Aryl) обусловлен тем, что они являются активными катализаторами метатезиса олефинов. Наше исследование сконцентрировано на выявлении связи стерических

и электронных факторов в исходных комплексах с их каталитической активностью в реакциях метатезиса гекс-1-ена, а также в выяснении причин бóльшей каталитической активности комплексов, содержащих у карбенового атома углерода алкильные или арильные группы, а не элементарноорганические заместители.

Вследствие того, что анализ геометрических характеристик комплексов не дает ясного ответа на вопрос: почему эти комплексы в разной степени являются катализаторами реакций метатезиса, представляется актуальным акцентировать внимание на электронных и стерических факторах в них, а также на механизме процесса. С этой целью были проведены DFT расчеты (B3LYP/ WTBS - для W, 6-311G – для остальных атомов в программе FireFly) комплексов (таблица).

Таблица

**Константы скоростей, стерические и электронные факторы
в $R_3E-CH=Mo(NAr)(OR')_2$ комплексах**

Комплексы	$K \cdot 10^6$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	G- параметр, %	Заряд на карбеновом атоме C(1), e.	
			Исходные комплексы	МЦБ ^a
$PhMe_2Si-CH=W(NAr)(OR')_2$	0.7±0.1	89.4(2)	-1.11	-0.88
$Me_3Si-CH=W(NAr)(OR')_2$	0.8±0.1	89.4(2)	-1.11	-0.88
$Me_3Ge-CH=W(NAr)(OR')_2$	0.8±0.2	89.3(2)	-0.88	-0.65
$Et_3Ge-CH=W(NAr)(OR')_2$	1.4 ±0.2	90.1(2)	-0.88	-0.65
$PhMe_2C-CH=Mo(NAr)(OR')_2$	2.6±0.2	89.7(2)	-0.48	-0.28
$Me_3C-CH=Mo(NAr)(OR')_2$	2.8±0.2	88.8(2)	-0.49	-0.27

^a – Металлоциклобутановый промежуточный комплекс

Показано, что стерические факторы в ряду карбеновых комплексов вольфрама ($R_3E-CH=W(NAr)(OR')_2$) практически не оказывают влияния на скорость реакции. Кроме того, заметно большая каталитическая активность карбеновых комплексов вольфрама, содержащих алкильные заместители при карбеновом атоме углерода, связана с наименее отрицательным зарядом на этом атоме, по сравнению с кремний и германий содержащими комплексами. Это можно интерпретировать с позиции стабильности МЦБ. Нами была смоделирована промежуточная частица - МЦБ. Проведён анализ геометрии и зарядовой ситуации в них. Заряды на карбеновых атомах углерода в МЦБ изменяются симбатно, по сравнению с исходными комплексами вольфрама.

**Диффузия и десорбция радикалов, образующихся при УФ-фотолизе
водного льда. Молекулярно-динамическое моделирование**

Свинков Н.В.¹, Игнатов С.К.¹, Куликов М.Ю.²

¹ *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

² *Институт прикладной физики РАН*

Действие жесткого ультрафиолетового излучения на водный лед приводит к образованию продуктов фотолиза, представленных, главным образом, Н и ОН радикалами. Исследование дальнейшего поведения радикалов представляет интерес для понимания природы многих атмосферных и космических явлений.

При низких температурах (10-90 К) процесс фотолиза льда теоретически изучался в ряде работ [1-2]. Целью нашего исследования является изучение особенностей диффузии образующихся радикалов внутри кристаллического льда методом молекулярно-динамического (МД) моделирования в интервале температур 50-150 К.

Модель льда, состоящая из 10 бислоев гексагонального льда I_h (1800 молекул H_2O), представляла собой параллелепипед размерами $40 \times 39 \times 36 \text{ \AA}$ с наложенными трехмерными периодическими условиями. Структура льда была получена транслированием элементарной ячейки гексагонального льда XI с упорядоченным расположением протонов, обладающего по данным [3] минимальной энергией. Для описания взаимодействия молекул H_2O использовалась модель SPC. Начальное расположение радикалов выбиралось внутри системы случайным образом. Описание взаимодействий Н и ОН с молекулами воды проводилось с использованием потенциальных функций, аналогичных использованным в [1].

Система уравнивалась в течение 10 пс, после чего проводился МД расчет в течение 0.5-2.0 нс с шагом 0.25 фс при температурах 50-150 К с шагом 25 К. Установлено, что диффузия Н и ОН радикалов определяется колебанием частиц между бислоями и значительно более редкими перескоками через бислой. При понижении температуры вероятность перескоков спадает почти экспоненциально. При 50 и 75 К в течение времени расчета зафиксировать перескоки не удалось. Таким образом, при температурах ниже 75 К десорбция должна определяться фотолизом поверхностного слоя молекул H_2O . При более высоких температурах в десорбции участвуют и продукты фотолиза более глубоких слоев. Рассчитанные коэффициенты диффузии радикалов оказываются прямо пропорциональными вероятностям перескоков.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 10-05-01112).

Литература

- [1]. S. Andersson *et all.* J. of Chem. Phys., 124, 064715 (2006).
- [2]. C. Arasa, S. Andersson *et all.* J. of Chem. Phys., 132, 184510 (2010).
- [3]. T. K. Hirsch and L. Ojamäe. J. Phys. Chem. B, 108, 15856 (2004).

Влияние нуклеофильных добавок на выход 2,1-бензизоксазол-3(1H)-она при фотолизе 2-азидобензойной кислоты в апротонных растворителях

Синягина Д.Ю., Будруев А.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

При фотолизе 2-замещенных арилазидов в нуклеофильных растворителях, происходит внедрение синглетных нитренов в кратную связь *орто*-заместителя с образованием конденсированных гетероциклов, так же возможно внедрение в бензольное кольцо и в результате изомеризации образуются 1,2 дидегидроазепины **4**, которые при взаимодействии с нуклеофилом дают стабильные 3H-азепины [1]. Ключевым интермедиатом разветвления этих процессов является синглетный нитрен. Увеличение концентрации нуклеофила в растворе должно приводить к росту выхода азепинов и, из-за конкуренции этих реакций, происходит уменьшение выхода конденсированного гетероцикла.

Нами методом ВЭЖХ, на хроматографе Shimadzu LC-20A, исследовалось влияния добавок воды и этанола в ацетонитрил, диоксан и ТГФ на выходы 2,1-бензизоксазол-3(1H)-она **2** и 3H-азепин-2-он-3-карбоновой кислоты **3** при фотолизе 2-азидобензойной кислоты **1**.

Установлено, что при фотолизе ($\lambda=254$ нм) растворов **1** с увеличением количества нуклеофильных добавок в апротонных растворителях выход **2** увеличивался с 10% в сухом ацетонитриле, с 18% в диоксане и с 37% в ТГФ до 40% во всех случаях. Добавление воды в этанол не приводило к изменению выхода **2** и в абсолютном этаноле, он оставался таким же, как и в воде. Выходы **3** возрастали с увеличением доли воды в растворителе, в случае спирта увеличения были незначительные.

Увеличение выхода **2** с ростом концентрации воды и этанола в растворе вероятно связано с нуклеофильной природой этого гетероцикла. При фотолизе **1** не зависимо от природы растворителя образуются **2** и **4**. В сухих растворителях **4** реагирует с образовавшимся **2**. С ростом концентрации **2** в

растворе, **4** взаимодействует не только с нуклеофилами, образуя **3**, но и с **2**. При больших концентрациях воды и спирта доля второй реакции не значительна, что приводит видимому увеличению выхода **2**.

Литература

[1]. Грицан Н.П. Успехи химии 76, 1218 - 1240 (2007).

Фотолиз 2-азидобензофенона

Скобелева С.С., Синягина Д.Ю., Будруев А.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Термораспад 2-замещенных фенилазидов, содержащих в α или β положении к азидной группе кратную связь, приводит к образованию продуктов внутримолекулярной циклизации с количественным выходами. Высокие выходы гетероциклических продуктов обусловлены внутримолекулярным 1,3-диполярным циклоприсоединением при котором циклизация и потеря азота происходят одновременно.

Так основными продуктами термоллиза 2-азидобензофенона (2-ABF) является 3-фенилантранил (3-FA) [1], а при продолжительном нагреве идет образование термически стабильного акридона (ACR).

Иначе протекает фотохимический распад арилазидов. Образующийся при фотолизе 2-ABF арилнитрен способен внедряться в кратную связь карбонильной группы давая 3-FA. А образование ACR возможно либо при внедрении нитрена в C-H или C=C связи бензольного кольца и последующей перегруппировкой.

Целью данной работы является исследования фотолиза на выход продуктов распада 2-ABF.

2-ABF синтезировали диазотированием 2-аминобензофенона и последующим взаимодействием соли диазония с азидом натрия при 5°C. 3-FA получали при кипячении 2-ABF в о-ксилоле в течение 30 мин, а ACR при термоллизе 2-ABF в кипящем ундекане в течении 10 часов. Исследование продуктов фотолиза проводили методом ВЭЖХ на хроматографе Shimadzu LC-20A. Растворы облучали ртутно-кварцевой лампой БУФ-15 ($\lambda=254$ нм).

В ходе исследования установлено, что при фотолизе 2-ABF в ацетонитриле идет количественное образование 3-FA. ACR в следовых количествах образуется только после длительного облучения раствора, вероятно в результате вторичного фотолиза 3-FA.

Литература

- [1]. Hall J.H., Behr F.E., Reed R.L. // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 14. P. 4952-4958.

Бор- и фосфорсодержащие соединения со структурой поллуцита для иммобилизации цезия и других щелочных катионов

Трошин А.Н.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Одним из перспективных направлений современного материаловедения является разработка керамик для иммобилизации отходов ядерных технологий, в том числе образующихся при переработке облученного ядерного топлива реакторов нового поколения (на быстрых нейтронах). Процессы регенерации топливных нуклидов (пироэлектрохимические, осуществляемые в расплавах хлоридов щелочных элементов) формируют своеобразный тип отходов, содержащих катионы Li, Na, K, Rb, Cs. Как химические формы, устойчивые для их длительного хранения и захоронения, исследуются фосфатные соединения, в частности, характеризующиеся структурными модификациями типа $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, лангбейнита, апатита, содалита [1, 2, 3, 4]. Однако первая имеет малую емкость по отношению к щелочным элементам, вторая не обеспечивает включение щелочных катионов малого размера, а третья и четвертая катионов цезия.

В настоящей работе в качестве формы иммобилизации щелочных элементов исследуются фосфорсодержащие соединения каркасного типа со структурой минерала поллуцита (аналог $\text{Cs}[\text{MgAl}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$, куб., пр. гр. $I4_123$ [5]). Соединения с такой структурой могут включать до 42.44 % масс. цезия. Однако щелочные катионы с меньшими ионными радиусами хотя и входят в эту структуру, но в ограниченных количествах. Как нами установлено ранее, образуются твердые растворы вида $\text{A}_x\text{Cs}_{1-x}[\text{MgAl}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$, где $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$, с пределами их вхождения до $x = 0.5; 0.5; 0.9$ [5]. В развитие этих работ и с целью увеличения x нами предлагается кристаллохимический подход, основанный на уменьшении объема каркаса за счет замены более крупных катионов в его составе на более мелкие для уменьшения объема полости с целью обеспечения более благоприятных условий размещения в них щелочных катионов с меньшими ионными радиусами по сравнению с таковыми для цезия. Кроме того, с целью увеличения доли цезия в составе соединений со структурой поллуцита, предстояло увеличить долю катионов с меньшей массой в их составе.

Объектами исследования являлись борсодержащие соединения вида: $Cs[Li_{0.5}B_xAl_{1-x}P_{1.5}O_6]$, где $0 \leq x \leq 1$ (I), $Cs[MgAl_{0.5-x}B_xP_{1.5}O_6]$, где $0 \leq x \leq 0.5$ (II), $Cs[Mg_{1-2x}B_{0.5+3x}P_{1.5-x}O_6]$, где $0 \leq x \leq 0.5$ (III).

Их синтез осуществляли методом золь-гель технологии. Анализ проводили методом РФА (LabX XRD 6000, фирма Shimadzu, Япония). Установлено, что полученные фазы для (I) – $0 \leq x \leq 0.6$; (II) – $0 \leq x \leq 0.5$; (III) – $0 \leq x \leq 0.3$ обладали структурой поллукита (пр. гр. $I4_123$). Соединение состава $Cs[Li_{0.5}BP_{1.5}O_6]$ стекловалось. Рассчитаны параметры элементарных ячеек, различия в средних ионных радиусах катионов каркаса соединений, содержащих бор и содержащих алюминий, и различия в долях цезия в этих же системах (таблица).

Таблица

Рассчитанные характеристики

Состав	Параметры		$r_{эфф. кт}$ (каркас)	Доля Cs, % (масс)	
	a, Å	V, Å ³			
I	$Cs[Li_{0.5}AlP_{1.5}O_6]$	13.6602	2549.006	0.31	43.46
	$Cs[Li_{0.5}B_{0.5}Al_{0.5}P_{1.5}O_6]$	13.6485	2542.448	0.27	44.64
	$Cs[Li_{0.5}B_{0.6}Al_{0.4}P_{1.5}O_6]$	13.6037	2517.506	0.26	44.88
II	$Cs[MgAl_{0.5}P_{1.5}O_6]$	13.8101	2633.85	0.34	42.44
	$Cs[MgB_{0.5}P_{1.5}O_6]$	13.4275	2420.94	0.29	43.57
III	$Cs[MgB_{0.5}P_{1.5}O_6]$	13.4275	2420.94	0.29	43.57
	$Cs[Mg_{0.6}B_{1.1}P_{1.3}O_6]$	13.4353	2425.16	0.23	44.95
	$Cs[Mg_{0.4}B_{1.4}P_{1.2}O_6]$	13.3718	2390.938	0.20	45.68

Таким образом, наибольшее вхождение относительно небольших, по сравнению с цезием, щелочных катионов в полости каркаса следует ожидать в борсодержащих соединениях $Cs[Mg_{0.4}B_{1.4}P_{1.2}O_6]$ ($r_{эфф.} = 0.20$), $Cs[Mg_{0.6}B_{1.1}P_{1.3}O_6]$ ($r_{эфф.} = 0.23$), $Cs[Li_{0.5}B_{0.6}Al_{0.4}P_{1.5}O_6]$ ($r_{эфф.} = 0.26$), что и предстоит исследовать в дальнейшем.

Что касается изменения доли цезия, то максимальное содержание в изученных системах достигло величины 45.68 % для состава $Cs[Mg_{0.4}B_{1.4}P_{1.2}O_6]$.

На основе соединения $Cs[MgB_{0.5}P_{1.5}O_6]$ приготовили керамику с использованием метода высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания (Spark Plasma Sintering): при $T = 1100$ °C в вакууме, скорости нагрева 100 °C/мин, изотермической выдержке при температуре спекания 3 мин и общей длительности процесса 25 мин. Полученный керамический образец сохранял исходную структуру и имел относительную плотность ~ 99 %.

Литература

- [1]. Орлова А.И. Радиохимия 44. 385–403 (2002).
- [2]. Орлова А.И., Корытцева А.К., Логинова Е.Е. Радиохимия 53. 48–57 (2011).

- [3]. Орлова А.И., Лизин А.А., Томилин С.В., Лукиных А.Н. Радиохимия 53. 58–62 (2011).
- [4]. Vance E.R., Davis J., Olufson K. et al. J. of Nuc. Mat. 420. 396–404 (2012).
- [5]. Логинова Е.Е., Орлова А.И., Михайлов Д.А., Трошин А.Н. и др. Радиохимия 56. 500-508 (2011).

Композиции на основе рутенакарборанов и аминов в эффективной полимеризации метилметакрилата и стирола

Тюрмина Е.С., Гришин И.Д.

Научно-исследовательский институт химии

Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Перспективным направлением химии высокомолекулярных соединений является проведение контролируемого синтеза полимеров по механизму Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). Высокую эффективность в рассматриваемых процессах проявляют системы на основе металлокомплексов рутения. Активными добавками, позволяющими существенно увеличить скорость полимеризации в присутствии комплексов рутения, являются алифатические амины.

В данной работе предложено использовать каталитические системы на основе карборановых комплексов рутения и аминов для контролируемого синтеза полиметилметакрилата (ПММА) и полистирола (ПСТ). В качестве инициаторов полимеризации были использованы четыреххлористый углерод и метил 2-хлорпропионат.

Установлено, что полимеризация ММА в присутствии рутенакарборанов и аминов протекает без самопроизвольного ускорения (гель-эффекта) вплоть до глубоких степеней превращения. Примечательно, что использование аминов позволяет снизить проводить контролируемую полимеризацию ММА при низкой концентрации катализатора (0.01 мол.%). Нами изучено влияние строения металлокомплекса и алифатического амина на характер полимеризации. Показано, что наибольшей активностью обладают системы на основе менее затрудненных аминов и катализаторов.

Анализ молекулярно-массовых характеристик образцов ПММА показал, что при увеличении степени превращения наблюдается сужение молекулярно-массового распределения (ММР), а мода последовательно смещается в область больших масс. При этом зависимость молекулярной массы (ММ) образцов от конверсии носит линейный характер. “Живой” характер полимеризации подтверждается возобновлением процесса при введении новой порции мономера, что позволяет проводить пост-полимеризацию и синтез блок-сополимеров. Кривые молекулярно-массового распределения исходного макроинициатора, пост- и блок-сополимеров являются унимодальными, что подтверждает отсутствие в образце “мертвых” цепей, не способных к

реинициированию.

Установлено, что полимеризация стирола на указанных системах протекает с меньшей скоростью, чем синтез ПММА в аналогичных условиях.

Таким образом, использование систем на основе рутенакарборанов в сочетании с аминами в присутствии галогенсодержащих инициаторов позволяет эффективно проводить контролируруемую радикальную полимеризацию при низких концентрациях катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы», ГК № 16.740.11.0593).

Кинетика и механизм окисления ферроценилметанола пероксидом водорода в присутствии кислот Бренстеда. Эффект протонирования Шарова М.Н., Фомин В.М.

Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского

Интерес к окислению производных ферроцена пероксидами обусловлен, во-первых, отсутствием каких-либо данных в литературе об этих реакциях, во-вторых, наличием среди них комплексов, окисление которых может осуществляться при активном участии заместителя, проявляющем свойства кислоты Бренстеда или Льюиса, что должно приводить к изменению их реакционной способности по сравнению с незамещенным ферроценом. Целью нашей работы явилось изучение реакции пероксида водорода с ферроценилметанолом (ФМ).

Установлено, что окисление ФМ протекает лишь в присутствии сильных кислот типа HClO_4 и CF_3COOH (НХ). Поскольку ФМ достаточно легко протонируется сильными кислотами, и этот процесс может накладываться на процесс его окисления, нами была изучена протонирующая способность указанных кислот в различных растворителях. Показано, что при сравнительно небольших концентрациях CF_3COOH процессом протонирования можно пренебречь, в случае HClO_4 его необходимо учитывать.

Изучение кинетики окисления ФМ было проведено в присутствии обеих кислот. Установлено, что в области малых концентраций кислот наблюдается линейная зависимость скорости реакции от их концентрации, т.е. I порядок. В широком интервале концентраций кислот зависимость $W = f(C^0_{\text{НХ}})$ имеет либо экстремальный характер (HClO_4) либо напоминает кривую насыщения (CF_3COOH). Порядок реакции по концентрациям металлокомплекса и пероксида водорода является тоже первым, т.е. $W = k_{\text{эфф}}[\text{ФМ}][\text{H}_2\text{O}_2][\text{НХ}]$. На основании полученных данных, предложен вероятный механизм процесса, включающий образование тройного комплекса ФМ- H_2O_2 -НХ. Кинетический анализ предложенного механизма приводит к выражению для скорости реакции, которое аналогично экспериментально установленному.

Наблюдаемые зависимости $W = f(C_{\text{HX}}^0)$ объяснены либо наложением процесса протонирования ФМ на его окисление (HClO_4), либо образованием малоактивных димеров кислоты (CF_3COOH) по мере увеличения их концентраций.

Нами зафиксировано явление смещения максимума полосы поглощения катиона феррицина в длинноволновую область ($\Delta\lambda_{\text{max}}$ 30-40 нм) относительно его нормального положения ($\lambda_{\text{max}}=626$ нм), фиксируемого при малых концентрациях кислоты (<0.005 М). В качестве рабочей гипотезы можно предположить, что наблюдаемое явление связано с ассоциацией ионной пары $(\text{C}_5\text{H}_5 \text{Fe}^+ \text{C}_5\text{H}_4 \text{CH}_2 \text{OH})\text{X}^-$ в димерный комплекс, ведущий в дальнейшем к диспропорционированию катиона феррицина.

Расчет спектральных характеристик ионов Eu^{2+} и Eu^{3+}

Швецов А.Е., Корытцева А.К., Зеленцов С.В., Орлова А.И.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Лантаноиды являются тяжёлыми металлами, а потому имеют достаточно большое количество электронов. Это представляет некоторые сложности при теоретическом описании многих свойств, в том числе люминесценции.

В нашей работе мы исследовали эмиссионные свойства на примере двух- и трёхвалентного иона европия. Было замечено, что европий имеет два типа характерных полос: способных расщепляться под действием поля лигандов и неспособных к расщеплению.

Цель работы заключалась в выборе квантово-химических методов и базисов, наиболее согласующихся с экспериментальными данными. Расчёт эффекта эмиссии проводили в рамках метода TD DFT с испытанием потенциалов: B3LYP, B1LYP и PBE1PBE.

Для трёхвалентного европия в синглетном состоянии были испытаны базисы, такие как CEP-4G, CEP-31G, CEP-121G, MWB28, MWB52, MWB53, MNF52, MNF53. Наилучшим оказался метод PBE1PBE с базисом MWB52; расчётным способом было получена частоты переходов при 399.88 нм и 452.57 нм, которые соответствуют экспериментально полученным частотам 393.00 нм и 465.00 нм соответственно [1].

Для двухвалентного европия в дублетном состоянии аналогично были использованы базисы CEP-4G, CEP-31G, CEP-121G, MWB28, MWB52, MWB53, MNF52, MNF53. Наилучшими оказались методы: PBE1PBE с базисом MWB52, расчётным способом было получена частота перехода 435.21 нм; B1LYP с базисами MNF52 и MWB52 расчётные частоты соответственно составили 431.34 нм и 439.65 нм, которые соответствует экспериментальной частоте перехода при 422.00 нм [2].

Таким образом, в ходе исследования были изучены потенциалы, применение которых приводит к результатам, сравнительно хорошо согласующиеся

с экспериментом. Величина погрешности отобранных потенциалов для двухвалентного иона европия составила 4.01%, для трёхвалентного иона – 2.67%.

Литература

- [1]. Shi Ping Bao, Xiang Ying Chen, Zhao Li *et al.*// J.The Royal Society of Chemistry 2011 CrystEngComm, 2011, 13, P. 2511-2520.
- [2]. Numan Salah, Sami S. Habib, Zishan H. Khan.// J. Fluoresc (2010) 20. P. 1009-1015.

Механизмы плазмохимических реакций при нанесении пленок политетрафторэтилена на стекло

Шилаев А.А., Игнатов С.К.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Плѐнки $-(CF_2)_n-$ обладают низкой диэлектрической проницаемостью и высокой химической инертностью, что позволяет использовать их для покрытия стенок накопителей водородных квантовых генераторов. В настоящее время технология такого покрытия основана на обработке поверхности водной суспензией полимера с последующим выпариванием, что приводит к низкому качеству покрытия. Технология, которая может повысить качество покрытия – это нанесение плѐнки методом плазменной полимеризации. Из-за сложности и неравновесности химических процессов, протекающих в плазме, механизмы плазменной полимеризации мало изучены. Квантовохимическое моделирование является одним из методов, который позволяет исследовать этот механизм.

Целью настоящего исследования являлось квантовохимическое моделирование процессов, протекающих при плазмохимическом синтезе политетрафторидных покрытий из мономера CF_4 и осаждения продуктов синтеза на поверхности SiO_2 , являющегося моделью поверхности стеклянного накопителя. Описываемый процесс представляется в виде последовательности стадий инициирования (диссоциации исходных молекул), газофазного синтеза и изомеризации, осаждения и последующих реакций сшивки осажденных продуктов.

В настоящей работе методами теории функционала плотности и экстраполяционными методами G2 и G3 исследованы энергии молекулярных фрагментов, образуемых на начальных стадиях синтеза, их структура, колебательные спектры, а также энергии электронного возбуждения, необходимые для описания спектров УФ и оптического диапазона. На основе полученных данных могут быть сделаны выводы о концентрации молекул, образующихся на данных стадиях и возможных механизмах их взаимодействия и осаждения на поверхности.

Термодинамические свойства неопентилбензола в интервале

от $T \rightarrow 0$ до 350 К

Шилягина О.А., Смирнова Н.Н.

Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского

Алкилароматические структуры широко используются и исследуются уже в течение длительного времени. Надёжные данные по физикохимическим, термодинамическим и термодинамическим свойствам каждого соединения требуются для анализа процесса алкилирования и для выбора оптимальных условий синтеза. К этому классу соединений относится и неопентилбензол, из которого может быть получена пара-неопентилбензолсульфо кислота, которая в свою очередь используется для синтеза химиотерапевтических медицинских средств, а в чистом виде применяется в качестве катализатора в химических превращениях. Если термодинамические свойства изомеров метил-, этил-, пропил- и бутилбензолов довольно полно изучены, то термодинамические свойства неопентилбензола, необходимые для оптимизации процессов с его участием до настоящего времени отсутствовали.

В настоящей работе методом прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии была исследована температурная зависимость теплоёмкости $C_{p,m}^{\circ} = f(T)$ неопентилбензола в интервале от 6 до 350 К. Были установлены температура и энтальпия плавления неопентилбензола. Экспериментальные результаты были использованы для расчётов стандартных термодинамических функций ($p^{\circ} = 0,1$ МПа): $C_p^{\circ}(T)$, $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, $S^{\circ}(T)$, $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ в интервале от $T \rightarrow 0$ до 350 К, а также стандартной энтропии образования соединения при $T = 298,15$ К.

На основании полученных и литературных данных произведено сопоставление термодинамических свойств неопентилбензола и некоторых алкилбензолов – толуола, этилбензола, н-пропилбензола, н-бутилбензола и выявлена качественная зависимость энтальпии плавления замещённых бензолов от числа метиленовых групп в углеводородном радикале.

Синтез и строение ванадат-фосфатов циркония и щелочных металлов

Шипилов А.С.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Неорганические фосфаты структурного типа минерала коснарита $KZr_2(PO_4)$ (часто называемые NZP по ранее синтезированному изоструктурному аналогу $NaZr_2(PO_4)_3$) представляют интерес в качестве твердых электролитов, керамик с низким тепловым расширением, материалов для инкорпорирования радиоактивных отходов, катализаторов, биоматериалов, совместимых с костной тканью [1]. Изо- и гетеровалентные замещения в позициях Na и Zr в синтетических NZP-соединениях часто приводят к образованию твёрдых растворов. Замещения в позициях фосфора

остаются пока малоизученными. Исключением являются силикофосфаты $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ (NASICON), благодаря высокой катионной проводимости [2].

В настоящей работе изучено замещение фосфора ванадием в системах $\text{MZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) и влияние кристаллохимических характеристик щелочных металлов на пределы замещения и структурообразование твердых растворов.

Синтез проводили осадительным методом из растворов щелочных металлов, оксихлорида циркония, фосфорной кислоты и метаванадата аммония. Полученные смеси высушивали при 90 и 270°C и подвергали термообработке при 600–950°C в течение 24–90 часов до завершения синтеза. В порошки, отожженные при 600°C, добавляли спекающую добавку ZnO в количестве 0.75 масс.%. После чего образцы прессовали в таблетки при 200 МПа и подвергали дальнейшей термообработке. Поэтапный нагрев образцов чередовали с диспергированием.

Результаты РФА свидетельствуют, что при температуре синтеза 600°C образцы состава $\text{MZr}_2\text{V}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ с $x < 3$ представляют смесь кристаллических фаз со структурами NZP, вольфрамата скандия и ZrO_2 . Образцы с $x = 3$ были рентгеноаморфными. Применение спекающей добавки ZnO позволило получить при температуре 850°C однофазные образцы $\text{MZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ со структурой типа NZP в области составов $0 \leq x \leq 0.4$ для $M = \text{Na}$, $0 \leq x \leq 0.5$ для $M = \text{K}$, $0 \leq x \leq 0.3$ для $M = \text{Rb}$, $0 \leq x \leq 0.2$ для $M = \text{Cs}$. Повышение температуры отжига до 950°C приводило, по данным РФА, к появлению примеси – оксида циркония, смещению рефлексов отражения целевых фаз в сторону больших углов и уменьшению параметров их элементарных ячеек, что свидетельствует об уменьшении содержания ванадия в составе твердых растворов.

В системе $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ наблюдали более сложную картину фазообразования. Отжиг образцов этого ряда при 800–850°C приводил к кристаллизации твердых растворов со структурой вольфрамата скандия в области составов $0 \leq x \leq 0.75$. РФА образцов с $x \geq 1.0$ показал их неоднородность, основная фаза имела NZP-тип структуры и характеризовалась близкими параметрами элементарной ячейки. Микронзондовый анализ свидетельствует, что состав NZP-фазы отвечает формуле $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_{0.2}(\text{PO}_4)_{2.8}$. Увеличение температуры отжига до 950°C приводило к появлению на рентгенограммах образцов $\text{LiZr}_2\text{V}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ с $0 \leq x \leq 0.75$ рефлексов отражения NZP-фазы состава $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_{0.2}(\text{PO}_4)_{2.8}$ и, кроме того, для составов с $x > 0.2$ примесной фазы ZrO_2 .

Образование в системах $\text{MZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ твердых растворов структурных типов NZP и вольфрамата скандия позволит вести обоснованный поиск материалов с регулируемыми физическими свойствами.

Литература

- [1]. Петьков В.И. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 7.
[2]. А.К.Иванов-Шиц, И.В.Мурин. *Ионика твердого тела: Т. 1*. Изд-во СПбГУ, Санкт-Петербург, 2001.

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ
ПЯТНАДЦАТОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ-ХИМИКОВ
НИЖЕГОРОДСКОЙ ОБЛАСТИ**

Ответственный за выпуск: А.В. Князев

Компьютерное исполнение: Е.А. Асабина, А.Е. Канунов

Подписано в печать Форма 60×84 1/16

Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ.

Заказ № . Тираж 100 экз.

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии Нижегородского государственного университета
им. Н.И. Лобачевского
603600, г. Нижний Новгород, ул. Большая Покровская, 37