

УДК 547.1, 547.8

**Ф.Н. Латыпова, Ф.Ш. Вильданов, Р.Р. Чанышев, С.С. Злотский**

**ХИМИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ АЦЕТАЛЕЙ И ИХ АНАЛОГОВ В РАБОТАХ НАУЧНОЙ ШКОЛЫ  
Д.Л. РАХМАНКУЛОВА**

(Уфимский государственный нефтяной технический университет)

e-mail: reaktiv2003@mail.ru

*Представлены основные достижения научной школы Д.Л. Рахманкулова, деятельность которой насчитывает более 40 лет, в области теоретической, экспериментальной и прикладной химии. Осуществлен подробный анализ работ Д.Л. Рахманкулова и его учеников в области синтеза 1,3-дигетероциклоалканов, представлены важнейшие итоги работ, посвященных химии гомолитических, гетеролитических и др. реакций циклических ацеталей. Приводятся основные результаты практического использования полученных технологических методов и приемов в науке и промышленности.*

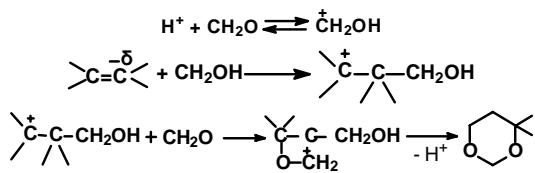
**Ключевые слова:** органический синтез, циклические ацетали, карбены, межфазный катализ, радикальная изомеризация, ион-радикалы, олефины, гликоли, альдегиды

## ВВЕДЕНИЕ

Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и технологий циклических ацеталей и их аналогов (получение, изучение строения, превращения, свойства, области применения и др.) начаты в Уфимском нефтяном институте – УНИ (с 1993 г. Уфимский государственный нефтяной технический университет – УГНТУ), во второй половине 60-х годов XX века на кафедре Общей химии доц. Д.Л. Рахманкуловым с сотрудниками. Результаты этих исследований впоследствии были обобщены в ряде обзоров и монографий [1-18].

**1. Методы получения 1,3-диоксациклоалканов и их аналогов**

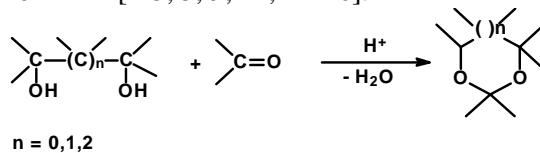
На первом этапе основное внимание уделялось изучению конденсации промышленных олефинов (стирол,  $\alpha$ -метилстирол и др.) с альдегидами (реакция Принса). Выполненные Д.Л. Рахманкуловым под руководством академика АН Армянской ССР В.И. Исагулянца и доц. М.Г. Сафарова работы по подбору катализаторов и условий реакции позволили создать практически безотходные технологии получения 4-арил-1,3-диоксанов [19-34].



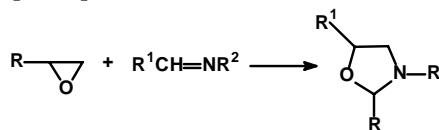
Были определены преимущества катионообменных смол перед другими гомо- и гетерогенными кислотными катализаторами. Отметим, что в дальнейшем Д.Л. Рахманкулов с сотрудниками не раз возвращались к проблеме усовершенствования и модификации реакции Принса.

Было изучено влияние микроволнового излучения (МВИ), которое позволяет сократить время протекания реакции и увеличить селективность и выход целевых продуктов [33, 34].

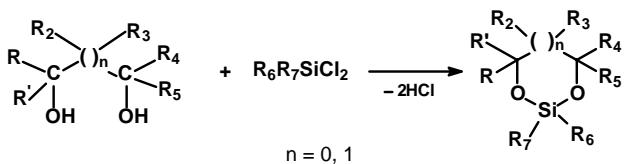
В тот же период Д.Л. Рахманкулов с сотрудниками разработали улучшенные варианты известной реакции диолов с карбонильными соединениями [1-3, 5, 9, 12, 14-16].



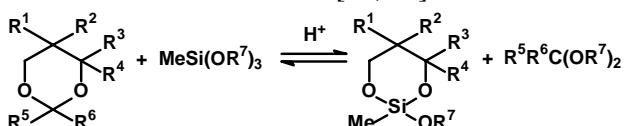
Было показано, что в присутствии катионитов ацетали с хорошими выходами получаются в реакциях переацетализации и обмена, а в реакциях с основаниями Шиффа образуются азотистые аналоги циклических ацеталей – 1,3-оксазолидины [3, 17].



Эти результаты были использованы в синтезе 1,3-дигетеро-2-силациклоалканов совместно с сотрудниками акад. М.Г. Воронкова [35-43].



При изучении химии кремнийорганических соединений особый интерес вызывала реакция циклических ацеталей (доноров диолов) с аллоксисилианами. Были найдены катализаторы и условия, при которых выход целевых циклических силоксанов составил 72-81% [38, 39].



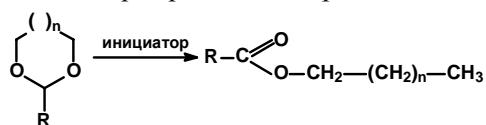
В дальнейшем этот подход был распространен на тио- и аза- аналоги циклических ацеталей [3, 17, 18].

## 2. Гомолитические реакции циклических ацеталей и их гетероаналогов

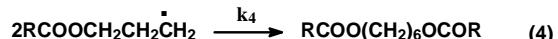
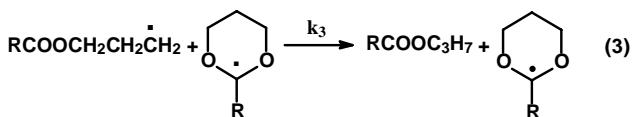
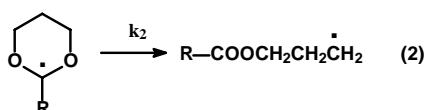
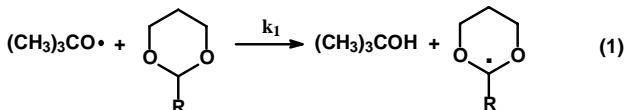
Бурное развитие химии гомолитических реакций, связанное, главным образом, с тем, что жидкофазное окисление, галогенирование, присоединение, олиго-, тело-, полимеризация и др. важные промышленные процессы протекают с участием кислород- и углеродцентрированных радикалов, стимулировало изучение инициированных превращений насыщенных гетероциклов, в частности 1,3-дигетероциклоалканов.

### Радикальная изомеризация [1, 12, 17, 18, 44-72]

На первом этапе была подробно исследована изомеризация циклических ацеталей, инициированная термораспадом пероксидов.

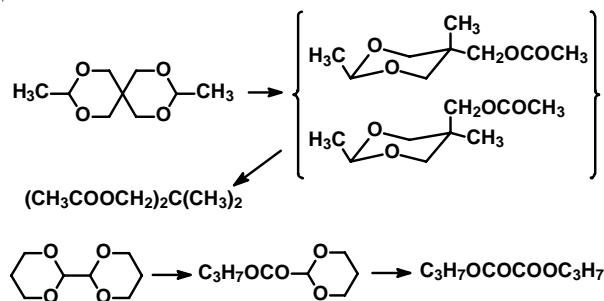


Формально этот процесс представляет собой внутримолекулярное окисление-восстановление. Одна из спиртовых групп восстанавливается до углеводородной за счет окисления ацетальной функции в сложноэфирную. Было подробно изучено влияние строения гетероциклов и условий, что позволило установить радикально-цепной механизм процесса с квадратичным обрывом на перегруппированных линейных радикалах:

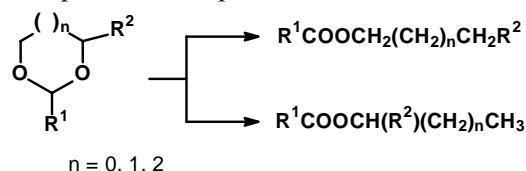


Было доказано образование дизифиров в качестве основных продуктов обрыва цепи. Параметр  $k_3/k_4$ , где  $k_3$  и  $k_4$  – константы скоростей соответствующих реакций продолжения и обрыва цепи, является количественной мерой активности циклических ацеталей в изомеризации и, как было установлено, его величина определяется природой заместителя во втором положении и размером цикла.

В спиро- и бициклических 1,3-диоксанах изомеризации подвергаются последовательно оба цикла



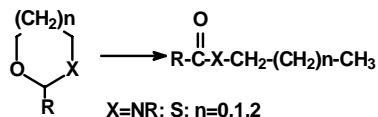
Несимметричные циклические ацетали – 2,4-дизамещенные 1,3-диоксацикланы в ходе изомеризации образуют сложные эфиры, различающиеся строением спиртовой части.



Линейно-циклические ацетали – 2-алкоксиоксоцикланы параллельно образуют соответствующие линейные и циклические сложные эфиры:



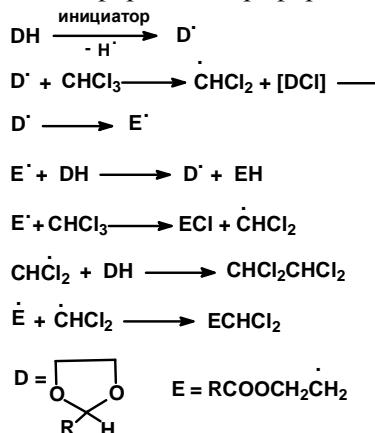
При переходе от производных первичных спиртов к вторичным и особенно третичным селективность образования лактонов резко возрастает. Изомеризация 1,3-оксогетероциклоалканов протекает с преимущественным образованием амидов либо тиоэфиров соответствующих карбоновых кислот:



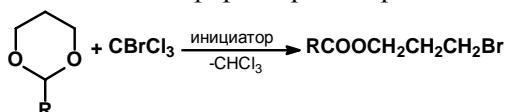
Эта реакция открывает широкие возможности использования промежуточных циклических диалкоксиалкильных радикалов и изомерных им ацилоксиалкильных радикалов в органическом синтезе.

### Гомолитическое замещение [1, 73-79]

Радикально – цепные реакции превращения циклических ацеталей в присутствии соединений со слабыми связями элемент-галоген (тетра- и тригалоидметан, N- бромусукцинимид и др.) включают отрыв галогена диалкоксиалкильными радикалами с последующей изомеризацией  $\alpha$  – галоидацеталей в сложные эфиры галоидгидридов. Детальные кинетические исследования позволили Д.Л. Рахманкулову, С.С. Злотскому с сотрудниками обосновать механизм изомеризации в среде хлороформа, приводящий к параллельному образованию эфиров и хлорэфиров.



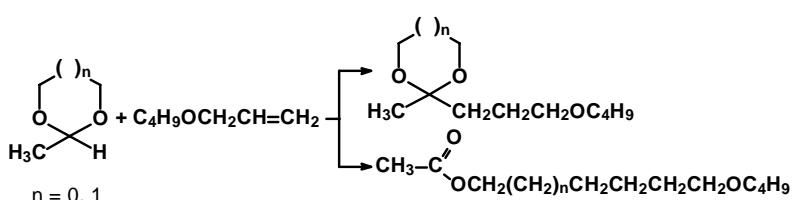
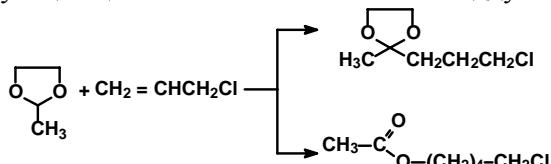
Изомеризация в среде бромтрихлорметана приводит только к эфиркам бромгидринов:



Аналогично протекает бромирование циклических ацеталей N-бромусукцинимидом, при котором целевые бромэфиры образуются с количественным выходом при комнатной температуре (иницирование АИБН либо УФ-излучением).

### Реакции свободнорадикального присоединения 1,3-диоксацикликанов [80-133]

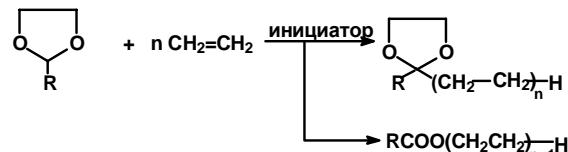
Циклические и перегруппированные линейные радикалы успешно присоединяются по кратным связям, что позволяет получать соответствующие циклические либо линейные аддукты.



Нуклеофильный характер циклических радикалов обуславливает их селективное присоединение по электронодефицитным двойным связям. В результате с количественным выходом были получены соответствующие 2-замещенные – 1,3-диоксаны:

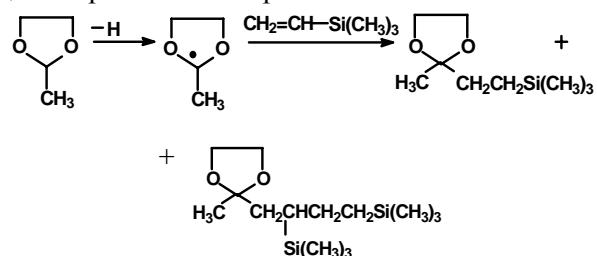


Наиболее подробно Д.Л. Рахманкулов и сотрудники совместно с учеником чл.-корр. АН СССР Р.Х. Фрейдлиной проф. А.Б. Терентьевым изучили практический важный процесс радикальной теломеризации низших олефинов циклическими ацеталями .



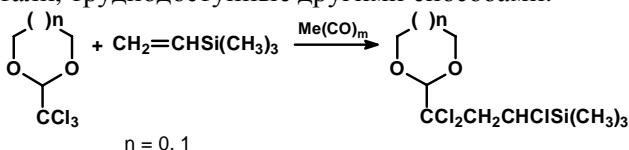
На примере этилена и пропилена было показано, что в зависимости от условий могут быть получены смеси изомерных циклических и линейных продуктов с числом мономерных звеньев  $n=2-15$ . Были определены частные константы передачи цепи и доказаны процессы внутримолекулярной перегруппировки с 1,5- и 1,6- миграцией атомов водорода в растущих макрорадикалах. Узкие фракции 2-алкил-1,3-диоксоланов с  $n=4-6$  и  $n=8-10$  представляют значительный интерес как средне- и высококипящие растворители лакокрасочных материалов.

Самостоятельное значение имеют работы по присоединению диалкоксиалкильных радикалов к винилтриметилсилану. Эта реакция позволила получить кремнийсодержащие циклические ацетали различного строения.



В случае 2-трихлорметил-1,3-диоксациклоалканов эта реакция, инициируемая карбонилами металлов, протекает с промежуточным образо-

ванием соответствующих дихлорметильных радикалов, которые, присоединяясь по двойной связи, образуют кремнийсодержащие циклические ацетали, труднодоступные другими способами.



В этих условиях раскрытие циклоацетального фрагмента не происходит.

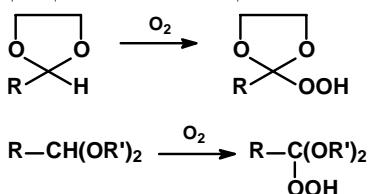
В настоящее время эти гомолитические реакции, теория и методология которых разработаны Д.Л. Рахманкуловым с сотрудниками, широко используются в синтезе различных полифункциональных карбо- и гетероциклов.

#### **Окисление линейных и циклических ацеталей [9, 134-159]**

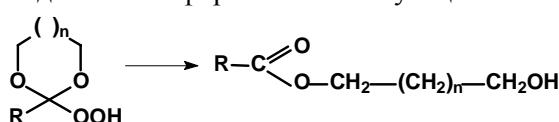
Жидкофазное радикально-цепное окисление циклических ацеталей, как было показано в работах Д.Л. Рахманкулова, выполненных совместно с В.С. Мартемьяновым и др. сотрудниками научной школы проф. Е.Т. Денисова, протекает по цепному механизму с квадратичным обрывом циклических пероксидных радикалов.



Были выделены и изучены лабильные гидропероксиды циклических ацеталей.



Их термораспад ( $t \geq 25^\circ\text{C}$ ) количественно приводит к моноэфирам соответствующих гликолов



Для широкого круга циклических ацеталей различного строения был определен кинетический параметр  $k_2/\sqrt{k_6}$ , что позволило установить факторы, влияющие на скорость окисления соединений этого класса. В частности активность увеличивается в ряду: 1,3-диоксан < 1,3-диоксепан < 1,3-ди-

оксолан, а также при переходе от алкильных к арильным заместителям во втором положении цикла. Наряду с молекулярным кислородом были использованы различные органические (гидропероксиды, надкислоты и др.) и неорганические (пероксид водорода, соль Каро и др.) окислители, которые влияли на кинетику процесса, но не изменяли направление реакции.

Особый интерес представляют результаты озонолиза циклических ацеталей, которые были получены в работах, выполненных Д.Л. Рахманкуловым совместно с проф. В.Д. Комиссаровым и проф. В.В. Шерешовцом (ИХ УНЦ РАН).

При температуре ниже  $-50^\circ\text{C}$  достаточно устойчивым является первичный продукт озонирования – гидротриоксид. Последний, как было установлено, с успехом может быть использован в мягком селективном окислении S(II) и P(III)

При температурах  $-10 - +30^\circ\text{C}$  лабильный гидротриоксид распадается с образованием различных кислородцентрированных радикалов, и в продуктах реакции присутствуют вода и органические гидропероксиды. Реакционная способность циклических ацеталей убывает в ряду: 1,3-диоксолан > 1,3-диоксепан > 1,3-диоксан, что совпадает с увеличением прочности C-H-связи.

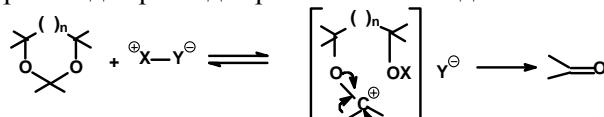
В целом широкий круг окислителей (органических и неорганических) позволяет при требуемой температуре селективно окислять циклоацетальную функцию до сложноэфирной.

#### **3. Гетеролитические реакции 1,3-диоксациклических**

Наиболее подробно и обстоятельно Д.Л. Рахманкулов с сотрудниками исследовали жидкофазные гетеролитические превращения 1,3-диоксациклоалканов, поскольку эти реакции лежат в основе ряда важных промышленных методов получения диенов, диолов, непредельных спиртов и др. Наряду с традиционными методами кислотно-основного катализа были изучены реакции с карбенами различного строения.

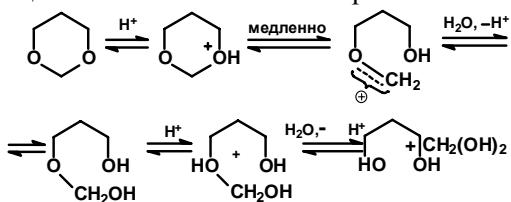
#### **Превращения в условиях кислотного катализа [1, 160-200]**

Было доказано образование карбениевого иона при растворении 1,3-диоксана в  $\text{HSO}_3\text{F}$ , который стабилен в интервале температур  $-70 - 0^\circ\text{C}$ . С повышением температуры, судя по спектрам ПМР, происходит распад карбонильного соединения.



С этих позиций был рассмотрен механизм кислотно-катализируемых превращений циклических ацеталей. Был установлен стадийный ме-

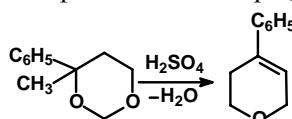
низм процесса и доказано, что лимитирующей стадией является разрушение цикла при трансформации оксониевого иона в карбонильный.



Варьируя строение гетероцикла и тип соединения со связью X–H (X = O, N, S), были синтезированы различные полифункциональные структуры требуемого строения.

Среди использованных катализитических систем лучшие результаты получены при использовании катионитов и цеолитов в Н-форме.

Заместители в четвертом положении 1,3-диоксанового цикла существенно влияют на направление процесса. Так, в случае 4-метил-4-фенил-1,3-диоксана основным продуктом кислотного гидролиза является 4-фенил-5,6-дигидро(2Н)-пиран.



В ряде случаев кислотно-катализируемая реакция расщепления циклических ацеталей может быть интенсифицирована микроволновым излучением.

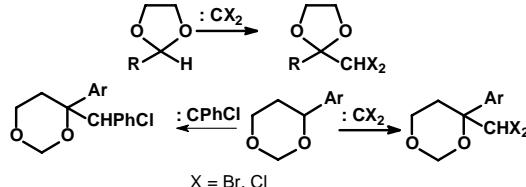
Расщепление замещенных 1,3-диоксанов аминами, тиолами и фенолами (аминолиз, тиолиз и фенолиз соотв.) в мягких условиях приводит к соответствующим диеновым углеводородам, и этот подход успешно конкурирует с известными методами гетерогенно-катализитического крекинга 4,4-диметил-1,3-диоксана в изопрен.

### *Реакции циклических ацеталей с карбенами [201-226]*

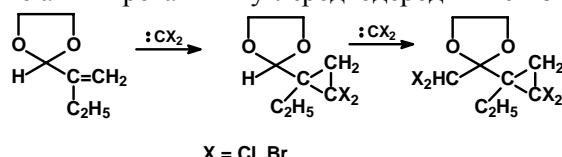
На рубеже веков резко увеличилось число работ, в которых рассматривались различные аспекты превращений циклических ацеталей под действием карбенов. Д.Л. Рахманкулов с сотрудниками систематически изучали реакции 1,3-диоксациклоалканов с дигалогенкарбенами. Было установлено, что :CX<sub>2</sub> (X = Cl, Br) селективно внедряются по C<sub>2</sub>-Н углеводородной связи, образуя соответствующие 2-дигалоген-метилпроизводные с высоким выходом. Эта реакция легла в основу получения дихлорметилкетонов количеств-

венным расщеплением 2-алкил(арил)-2-дихлорметил-1,3-диксоланов.

В случае 4-фенил-1,3-диоксана реакционным центром является С4-атом углерода цикла. Восстановление дихлорметильной группы до хлорметильной было осуществлено без разрушения циклоацетального фрагмента, и полученные соединения использовались в синтезе полифункциональныхmono- и бициклических структур.

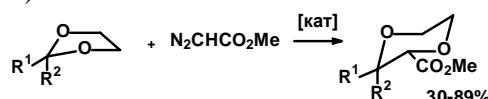


Алкенил-1,3-диксоциклоалканы (производные непредельных карбонильных соединений) на первом этапе образуют циклопропановые структуры, в которых возможно внедрение дигалогенкарбена по активированным углеродводородным связям.

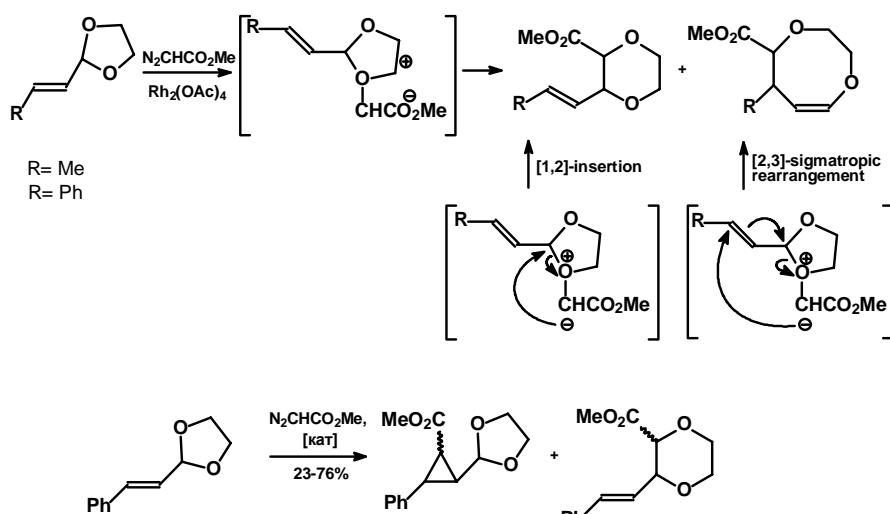


X = Cl, Br

Алкооксикарбонилкарбены (синглетные карбены) реагируют с циклическими ацеталиями по углерод-кислородной C<sub>2</sub>-O связи, и расширение цикла приводит к соответствующим производным 1,4-диоксациклоалканкарбоновых кислот (выход 30-90%).



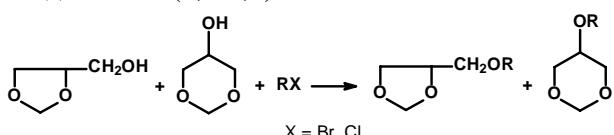
В случае 2-алкенил-1,3-диоксаланов двойная связь может участвовать в циклопропанировании, либо в расширении гетероциклов. Преимущественно экваториальное расположение сложноэфирной группы позволяет проводить стереоселективный синтез замещенных гетероциклов.



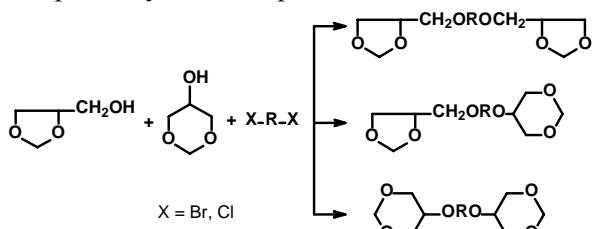
Эти процессы наряду с перегруппировкой Стивенсона расширяют синтетические возможности взаимодействия замещенных циклических ацеталей с диазосоединениями.

### Межфазный катализ в химии 1,3-диоксациклоанов [227-240]

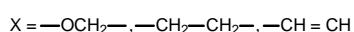
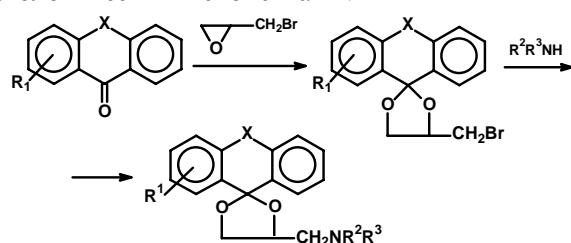
В условиях межфазного катализа изомерная смесь 4-гидроксиметил-1,3-диоксолана и 5-оксиметил-1,3-диоксана с полигалоидпроизводными дает смесь соответствующих простых эфиров [мольное соотношение ацеталь: полигалопроизводные = 1: (1,2-1,5):



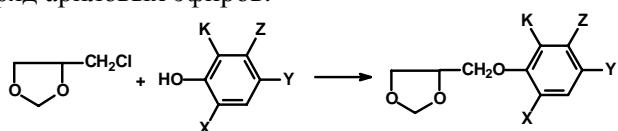
С дигалоидпроизводными смесь изомеров 4-гидроксиметил-1,3-диоксолана и 5-оксиметил-1,3-диоксана [соотношение 1:(3-5)] образует три изомера следующего строения:



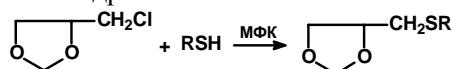
Из 1-бром-2,3-эпоксипропана в две стадии синтезировано большое число аминозамещенных 1,3-диоксоланов, обладающих различными фармакологическими свойствами:



В условиях межфазного катализа получен ряд ариловых эфиров:



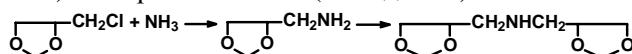
Алкилирующими агентами в синтезе сульфидов, содержащих диоксолановый фрагмент, могут быть различные алкилмеркаптаны, арилмеркаптаны и др.:



Реакцию проводили в присутствии растворителей (бензола, толуола, ДМСО, эфира, ацетонитрила) или без растворителя.

Получение аминов и их производных, содержащих циклоацетальный фрагмент, исследовали по реакциям 4-хлорметил-1,3-диоксолана с различными аминами в традиционных условиях межфазного катализа.

При взаимодействии хлорида с избытком аммиака в автоклаве в присутствии четвертичных аминов были получены первичный амин (выход 55%) и вторичный амин (выход 35%):



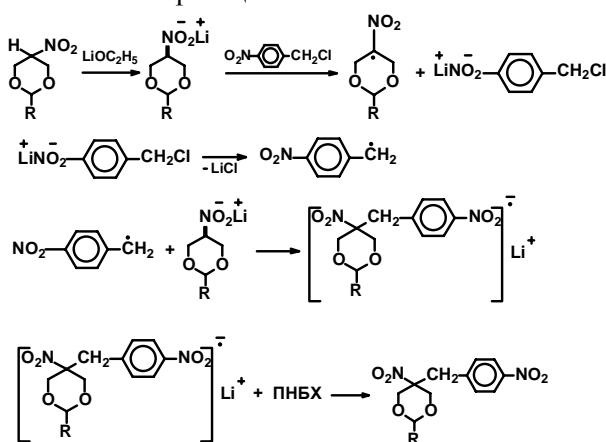
Применение этилтрифенилfosфонийбромида (ЭТФФБ) селективно повышает выход первичного амина (содержание вторичного амина составляет менее 10%), в то время как в отсутствие МФ-катализаторов содержание вторичного амина составляет 25-30%.

В целом метод МФК оказался весьма полезным при трансформации окси-, амино- и хлорметил 1,3диоксациклоалканов.

### Ион-радикальные реакции 1,3-дигетероциклоалканов [241-260]

Наиболее сложным являлось введение функциональных групп в 5-ое положение 1,3-диоксанов. Для решения этой проблемы Д.Л. Рахманкулов и В.В. Зорин с сотрудниками, начиная с 1980-х гг., использовали ион-радикальные превращения 5-нитро-1,3-диоксанов. Последние легко образуются через 2-нитро-1,3-пропандиолы из соответствующих нитроалканов.

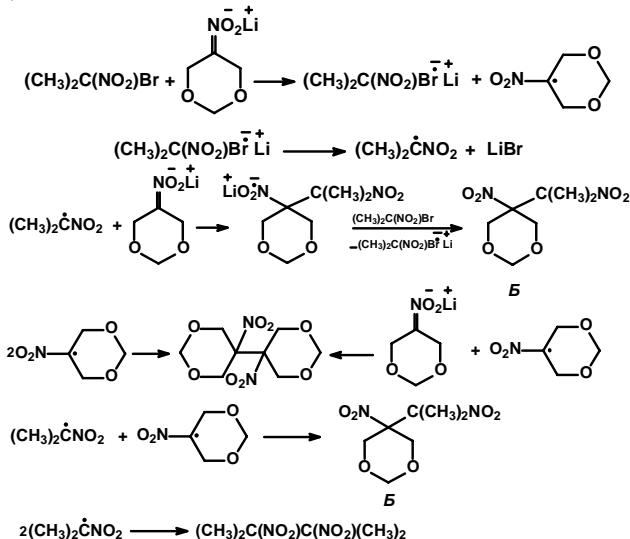
Было установлено, что в присутствии ингибиторов радикальных реакций и акцепторов электронов выход 5-нитро-5-(*n*-нитробензил)-1,3-диоксана падает до 40%, при этом конверсия ПНБХ не превышает 50%. УФ-излучение ускоряет реакцию и конверсия ПНБХ уже за 4 ч достигает 95%. На основании полученных результатов предложен анион-радикальный механизм реакций:



На цепной ион-радикальный механизм реакции указывает наличие в реакционной смеси 5,5'-динитро-5,5'-бициклодиоксанов (30% в расчете на

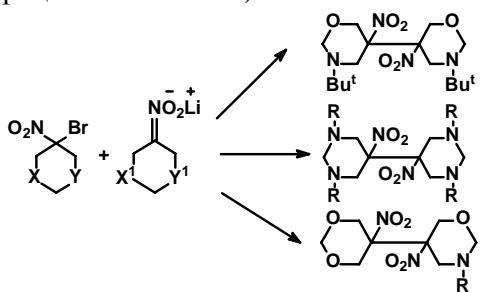
литиевую соль 5-нитро-1,3-диоксана), которые могут образовываться в результате рекомбинации радикалов, образующихся при взаимодействии лигниевых солей 5-нитро-1,3-диоксанов с ПНБХ, либо при взаимодействии этих радикалов с 5-нитро-1,3-диоксантами и последующем одноэлектронном окислении.

Была разработана реакция «С-алкилирования» – взаимодействие лигниевых (натриевых) солей 5-нитро-1,3-дигетероциклоалканов с 2-бром-2-нитропропаном или 2,2'-динитропропаном и лигниевой соли 2-нитропропана с 5-бром-5-нитро-1,3-диоксантами.

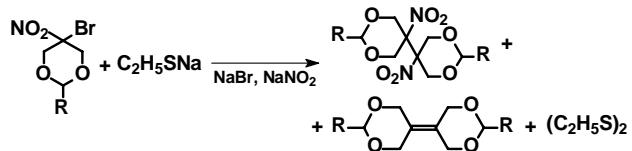


В реакции лигниевой соли 5-нитро-3-трет-бутил-1,3-тетрагидрооксазина с 2-бром-2-нитропропаном в ДМСО при мольном соотношении реагентов 2:1 при 20 °C в течение 18–24 ч в инертной атмосфере (аргон) образуются 5-нитро-5-(2-нитропропил-2)-3-трет-бутил-1,3-тетрагидрооксазин с выходом 18% и 5,5'-би(5-нитро-3-трет-бутил-1,3-тетрагидрооксазинил) с выходом 68% (смесь диастереомеров), при этом выделяется бромид лития, а также образуется 2,3-диметил-2,3-динитробутан. Конверсия по нитробромиду составляет 73–89%.

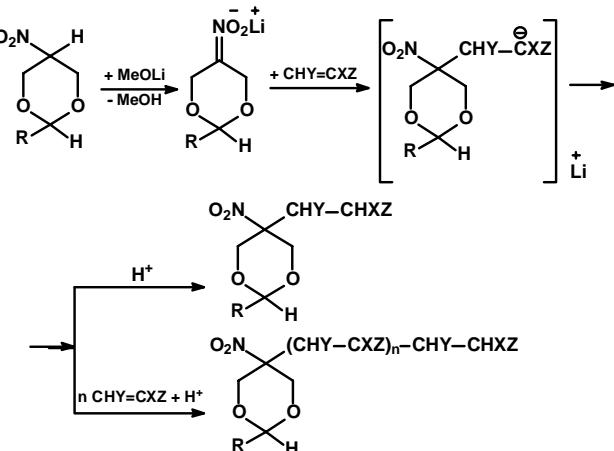
При взаимодействии 5-бром-5-нитро-1,3-дигетероциклогексанов с лигниевыми солями 5-нитро-1,3-дигетероциклогексанов в ДМСО, при 20 °C, в токе аргона при мольном соотношении реагентов 1:1 и в течение 24 ч образуются 5,5'-би(5-нитро-1,3-дигетероциклогекс-5-илы).



При проведении реакции при 20 °C в ДМСО в течение 3 ч образуются бициклические нитро-диоксаны и олефины, при этом выделяются диэтилдисульфид, NaBr и NaNO<sub>2</sub>:



При взаимодействии 5-нитро-1,3-диоксанов в присутствии щелочных агентов с олефинами, содержащими активированную двойную связь (метилакрилатом, метилметакрилатом, акрилонитрилом, 2-винилпиридином, 4-винилпиридином и др.) в ДМФА (или ДМСО, ГМФТА, ТГФ, метаноле), в инертной атмосфере при 20–25 °C образуются соответствующие 5-замещенные 5-нитро-1,3-диоксаны.



Реакция заметно ускоряется воздействием УФ-излучения (100%-ная конверсия за 30 мин.) и замедляется в присутствии нитро- и *n*-динитробензола.

## ВЫВОДЫ

В целом работы школы Д.Л. Рахманкулова существенно углубили и дополнили сведения о механизмах реакций образования и превращения циклических ацеталей и расширили использование замещенных циклических ацеталей в органическом синтезе.

Наряду с рассмотренными результатами в научной школе Д.Л. Рахманкулова значительное внимание уделялось прикладной и технической химии циклических ацеталей и их аналогов. В частности, были разработаны десятки практически важных реагентов и композиций для увеличения нефтеотдачи пластов, реагенты для подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий и образования сероводорода при бурении нефтяных и газовых скважин; реагенты для обработки призабойных зон скважин, присадки к топливам, пла-

стификаторы и стабилизаторы при производстве полимерных материалов, реагенты для флотации углей, регуляторы роста растений и др.

Начиная с 1970 г., сотни конкретных веществ и составов были защищены авторскими свидетельствами и патентами. Эти работы в настоящем обзоре не рассматриваются и заслуживают отдельной систематизации и обобщения.

С середины 1990-х гг. Д.Л. Рахманкулов с сотр. обратился к проблемам истории становления и развития отечественной нефтяной, нефтеперерабатывающей и нефтехимической индустрии. Были впервые систематизированы и рассмотрены ранее малоизвестные факты, детали и подробности разработки нефтяных месторождений Волго-Уральского региона, создания производственных мощностей ТЭК в восточно-европейской части СССР. В опубликованных монографиях, обзорах и статьях Д.Л. Рахманкулова с сотр. представлены и проанализированы архивные данные, позволяющие проследить основные этапы роста отечественного ТЭК и перспективы его развития.

В целом вклад научной школы Д.Л. Рахманкулова в отечественную экспериментальную и техническую химию далеко не исчерпывается представленным материалом, и в дальнейшем предстоит большая работа по обобщению и анализу его творческого наследия.

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания №2014/241. № НИР 1812.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рахманкулов Д.Л., Караканов Р.А., Злотский С.С., Кантор Е.А., Имашев У.Б., Сыркин А.М. Химия и технология 1,3-диоксациклоалканов / Итоги науки и техники. Сер. Технол. орган. веществ. Т. 5. М.: ВИНИТИ. 1979. 287 с.;  
**Rakhmankulov D.L., Karakhanov R.A., Zlotsky S.S., Kantor E.A., Imashev U.B., Syrkin A.M.** Chemistry and technology of 1,3-dioxacycloalkanes / Results of science and technique. Technology of Organic Matters series. V. 5. M.: VINITI. 1979. 287 p. (in Russian).
2. Рахманкулов Д.Л., Зорин В.В., Мусавиров Р.С., Латыпова Ф.Н., Сираева И.Н. Методы синтеза 1,3-дигетероаналогов циклоалканов. Уфа: Реактив. 1998. 254 с.;  
**Rakhmankulov D.L., Zorin V.V., Musavirov R.S., Latypova F.N., Siraeva I.N.** Methods of synthesis of 1,3-dihetero analogues of cycloalkanes. Ufa: Reaktiv. 1998. 254 p. (in Russian).
3. Рахманкулов Д.Л., Сыркин А.М., Караканов Р.А. Физико-химические свойства 1,3-диоксанов. Ч. 2. Циклические ацетали: Справочник. М.: Химия. 1984. 192 с.;  
**Rakhmankulov D.L., Syrkin A.M., Karakhanov R.A.** Physical and chemical properties of 1,3-dioxanes. P. 2. Cyclic acetals: Reference book. M.: Khimiya. 1984. 192 p. (in Russian).
4. Рахманкулов Д.Л., Сыркин А.М., Караканов Р.А., Кантор Е.А., Злотский С.С., Имашев У.Б. Физико-химические свойства 1,3-диоксанов. М.: Химия. 1980. 240 с.;  
**Rakhmankulov D. L., Syrkin A.M., Karakhanov R.A., Kantor E.A., Zlotsky S.S., Imashev U.B.** Physical and chemical properties of 1,3-dioxanes. M.: Khimiya. 1980. 240 p. (in Russian).
5. Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х., Шулаев Н.С., Шавшукова С.Ю. Интенсификация химических процессов в научных исследованиях и промышленности под воздействием микроволнового излучения. М.: Химия. 2003. 222 с.;  
**Rakhmankulov D.L., Bikbulatov I.Kh., Shulaev N.S., Shavshukova S.Yu.** Intensification of chemical processes in scientific researches and the industry under the influence of microwave radiation. M.: Khimiya. 2003. 222 p. (in Russian).
6. Панорама современной химии России. Новые направления в химии циклических ацеталей. Сб. обзорных статей / Под ред. Д.Л. Рахманкулова. Уфа: Реактив. 2002. 177 с.;  
Panorama of the modern chemistry of Russia. Recent trends in chemistry of cyclic acetals. Collection of reviews / Under D.L. Rakhmankulov Edition. Ufa: Reaktiv. 2002. 177 p. (in Russian).
7. Рахманкулов Д.Л., Зорин В.В., Курамшин Э.М., Злотский С.С. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций 1,3-дигетероаналогов циклоалканов и родственных соединений. Справочник. Уфа: ГИЦ «Реактив». 1999. 78 с.;  
**Rakhmankulov D.L., Zorin V.V., Kuramshin E.M., Zlotsky S.S.** Kinetic constants of homolytical liquid-phase reactions of 1,3-dihetero analogues of cycloalkanes and related compounds. Reference book. Ufa: GITZ «Reaktiv». 1999. 78 p. (in Russian).
8. Рахманкулов Д.Л., Злотский С.С., Зорин В.В., Сафиев О.Г., Сираева И.Н., Рольник Л.З. Межфазный катализ в химии 1,3-диоксациклоалканов. М.: Химия. 1993. 96 с.;  
**Rakhmankulov D.L., Zlotsky S.S., Zorin V.V., Safiev O.G., Siraeva I.N., Rol'nik L.Z.** Interphase catalysis in chemistry of 1,3-dioxacyclanes. M.: Khimiya. 1993. 96 p. (in Russian).
9. Рахманкулов Д.Л., Ковач Я., Крутошиков А., Иловский Д., Злотский С.С., Рольник Л.З., Кулак Л.Г. Прогресс химии кислородсодержащих гетероциклов. М.: Химия. 1992. 160 с.;  
**Rakhmankulov D.L., Kovach Ya., Krutoshikov A., Ilovskiy D., Zlotsky S.S., Rol'nik L.Z., Kulak L.G.** Progress of chemistry of oxygen-containing heterocycles. M.: Khimiya. 1992. 160 p. (in Russian).
10. Фрейдлина Р.Х., Величко Ф.К., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л., Терентьев А.Б. Радикальная теломеризация. М.: Химия. 1988. 288 с.;  
**Freiydlnina R.Kh., Velichko F.K., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L., Terent'ev A.B.** Radical telomerization. M.: Khimiya. 1988. 288 p. (in Russian).
11. Караканов Р.А., Кантор Е.А., Мельницкий И.А., Кильадзе Т.К., Рахманкулов Д.Л. Химия и технология ацеталей, ортоэфиров и их гетероаналогов. Реакции расщепления ацеталей и их гетероаналогов элементоорганическими соединениями / Итоги науки и техники. Сер. Технол. орган. веществ. Т. 14. М.: ВИНИТИ. 1987. 184 с.;  
**Karakhanov R.A., Kantor E.A., Mel'nitskiy I.A., Kiladze T.K., Rakhmankulov D.L.** Chemistry and technology of acetals, ortho esters and their heteroanalogues. Reactions of splitting of acetals and their heteroanalogues by elementorganic compounds / Results of science and

- technique. Technology of Organic Matters series. V. 14. M.: VINITI. 1987. 184 p. (in Russian).
12. Рахманкулов Д.Л., Злотский С.С., Кантор Е.А., Сафаров М.Г., Заиков Г.Е., Зорин В.В., Карабанов Р.А. Механизмы реакций ацеталей. М.: Химия. 1987. 291 с.; Rakhmankulov D.L., Zlotsky S.S., Kantor E.A., Safarov M.G., Zaikov G.E., Zorin V.V., Karakhanov R.A. Mechanisms of reactions of acetals. M.: Khimiya. 1987. 291 p. (in Russian).
  13. Рахманкулов Д.Л., Злотский С.С., Карабанов Р.А., Кантор Е.А., Сыркин А.М., Пастушенко Е.В. Химия ортоэфиров / Итоги науки и техники. Сер. Технол. орган. веществ. Т. 11. М.: ВИНИТИ. 1986. 183 с.; Rakhmankulov D.L., Zlotsky S.S., Karakhanov R.A., Kantor E.A., Syrkin A.M., Pastushenko E.V. Chemistry of ortho esters / Results of science and technique. Technology of Organic Matters series. V. 11. M.: VINITI. 1986. 183 p. (in Russian).
  14. Рахманкулов Д.Л., Мусавиров Р.С., Злотский С.С., Кантор Е.А. Алкил-1,3-диоксациклоалканы и их производные в качестве химических реагентов. М.: НИИТЭХИМ. 1985. 42 с.; Rakhmankulov D.L., Musavirov R.S., Zlotsky S.S., Kantor E.A. Alkyl-1,3-dioxacycloalkanes and their derivants as chemical reactants. M.: NIITEKhIM. 1985. 42 p. (in Russian).
  15. Рахманкулов Д.Л., Латыпова Ф.Н., Злотский С.С. Синтез и биологическая активность 1,3-дигетероциклоалканов. М.: НИИТЭХИМ. 1985. 24 с.; Rakhmankulov D.L., Latypova F.N., Zlotsky S.S. Synthesis and biological activity of 1,3-diheterocycloalkanes. M.: NIITEKhIM. 1985. 24 p. (in Russian).
  16. Рахманкулов Д.Л., Сыркин А.М., Карабанов Р.А. Физико-химические свойства 1,3-диоксанов. Ч. 2. Циклические ацетали: Справочник. М.: Химия. 1984. 192 с.; Rakhmankulov D.L., Syrkin A.M., Karakhanov R.A. Physical and chemical properties 1,3 of dioxanes. P. 2. Cyclic acetals: Reference book. M.: Khimiya. 1984. 192 p. (in Russian).
  17. Рахманкулов Д.Л., Зорин В.В., Латыпова Ф.Н., Злотский С.С., Карабанов Р.А. // ХГС. 1982. № 4. С. 435; Rakhmankulov D.L., Zorin V.V., Latypova F.N., Zlotsky S.S., Karakhanov R.A. // Khimiya Geterotsiklichesikh Soedinenii. 1982. N 4. P. 435 (in Russian).
  18. Рахманкулов Д.Л., Зорин В.В., Латыпова Ф.Н., Злотский С.С., Карабанов Р.А. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 4. С. 619; Rakhmankulov D.L., Zorin V.V., Latypova F.N., Zlotsky S.S., Karakhanov R.A. // Uspekhi khimii. 1983. V. 52. N 4. P. 619 (in Russian).
  19. Сафаров М.Г., Исагулянц В.И., Рахманкулов Д.Л., Кантор Е.А. // ЖПХ. 1970. Т. 43. № 8. С. 1867.; Safarov M.G., Isagulyants V.I., Rakhmankulov D.L., Kantor E.A. // Zhurnal prikladnoi khimii. 1970. V. 43. N 8. P. 1867 (in Russian).
  20. Исагулянц В.И., Рахманкулов Д.Л., Сафаров М.Г. // ЖПХ. 1970. Т. 43. № 12. С. 2703; Isagulyants V.I., Rakhmankulov D.L., Safarov M.G. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1970. V. 43. N 12. P. 2703 (in Russian).
  21. Исагулянц В.И., Рахманкулов Д.Л., Сафаров М.Г. // ЖПХ. 1968. Т. 41. № 5. С. 1165; Isagulyants V.I., Rakhmankulov D.L., Safarov M.G. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1968. V. 41. N 5. P. 1165 (in Russian).
  22. Исагулянц В.И., Сафаров М.Г., Рахманкулов Д.Л. // ЖПХ. 1967. Т. 40. № 5. С. 1160; Isagulyants V.I., Safarov M.G., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1967. V. 40. N 5. P. 1160 (in Russian).
  23. Рахманкулов Д.Л., Сафаров М.Г., Злотский С.С., Исагулянц В.И. // Химия и технол. элементоорган. соедин. и полимеров. 1972. Вып. 1–2. С. 82; Rakhmankulov D.L., Safarov M.G., Zlotsky S.S., Isagulyants V.I. // Khimiia i tekhnologiya elementoorganicheskikh soedineniy i polimerov. 1972. N 1–2. P. 82 (in Russian).
  24. Исагулянц В.И., Исагулянц Г.В., Хайрутдинов И.Р., Рахманкулов Д.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. № 8. С. 1870; Isagulyants V.I., Isagulyants G.V., Khaiyrutdinov I.R., Rakhmankulov D.L. // Izv. Akademii Nauk SSSR. Seriya khimicheskaya. 1973. N 8. P. 1870 (in Russian).
  25. Сафаров М.Г., Рутман Г.И., Лиакумович А.Г., Исагулянц В.И., Белгородский И.М., Артемьев А.Ф., Рахманкулов Д.Л., Сире Е.М. // ЖПХ. 1973. Т. 46. № 12. С. 2726; Safarov M.G., Rutman G.I., Liakumovich A.G., Isagulyants V.I., Belgorodskiy I.M., Artem'ev A.F., Rakhmankulov D.L., Sire E.M. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1973. V. 46. N 12. P. 2726 (in Russian).
  26. Рахманкулов Д.Л., Злотский С.С., Агишева С.А., Максимова Н.Е., Исагулянц В.И. // ЖПХ. 1974. Т. 47. № 6. С. 1428; Rakhmankulov D.L., Zlotsky S.S., Agisheva S.A., Maksimova N.E., Isagulyants V.I. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1974. V. 47. N 6. P. 1428 (in Russian).
  27. Сафаров М.Г., Рахманкулов Д.Л., Исагулянц В.И., Рутман Г.И., Лиакумович А.Г., Белгородский И.М., Артемьев А.Ф., Сире Е.М. // ЖПХ. 1974. Т. 47. № 1. С. 195; Safarov M.G., Rakhmankulov D.L., Isagulyants V.I., Rutman G.I., Liakumovich A.G., Belgorodskiy I.M., Artem'ev A.F., Sire E.M. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1974. V. 47. N 1. P. 195 (in Russian).
  28. Тюрина А.В., Романов Н.А., Рахманкулов Д.Л. // ЖПХ. 1987. Т. 60. № 11. С. 2591; Tyurina A.V., Romanov N.A., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1987. V. 60. N 11. P. 2591 (in Russian).
  29. Исагулянц В.И., Рахманкулов Д.Л., Меликян В.Р., Покровская В.В., Злотский С.С., Наянов В.П. // Катализитический синтез и превращения гетероциклических соединений. Гетероген. катализ. Рига: Зинатне. 1976. С. 199; Isagulyants V.I., Rakhmankulov D.L., Melikyan V.R., Pokrovskaya V.V., Zlotsky S.S., Nayannov V.P. // Kataliticheskii sintez i prevrashcheniya geterotsiklicheskikh soedinenii. Geterogennyi kataliz. Riga: Zinatne. 1976. P. 199 (in Russian).
  30. Рахманкулов Д.Л., Сафаров М.Г., Злотский С.С., Исагулянц В.И. // Химия и технол. элементоорган. соедин. и полимеров. 1972. Вып. 1–2. С. 82; Rakhmankulov D.L., Safarov M.G., Zlotskii S.S., Isagulians V.I. // Khimiia i tekhnologiya elementoorganicheskikh soedinenii i polimerov. 1972. N 1–2. P. 82 (in Russian).
  31. Рахманкулов Д.Л., Злотский С.С., Симонов В.В., Меликян В.Р., Исагулянц В.И. // Химия и технол. элементоорган. соедин. и полимеров. 1972. Вып. 1–2. С. 47; Rakhmankulov D.L., Zlotsky S.S., Simonov V.V., Melikyan V.R., Isagulyants V.I. // Khimiia i tekhnologija elementoorganicheskikh soedinenii i polimerov. 1972. N 1–2. P. 47 (in Russian).
  32. Романов Н.А., Талипова Г.Р., Ханченко М.В., Кантор Е.А., Рахманкулов Д.Л. // Осн. орган. синтез и нефтехимия. 1990. № 26. С. 118;

- Romanov N.A., Talipova G.R., Khanchenko M.V., Kantor E.A., Rakhmankulov D.L. // Osnovni organiche-skii sintez i neftekhimii. 1990. N 26. P. 118 (in Russian).
33. Зорин В.В., Масленников С.И., Шавшукова С.Ю., Шахова Ф.А., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1998. Т. 34. № 5. С. 725;  
Zorin V.V., Maslennikov S.I., Shavshukova S.Yu., Shakova F.A., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Org. Khimii. 1998. V. 34. N 5. P. 725 (in Russian).
34. Рахманкулов Д.Л., Шавшукова С.Ю., Латыпова Ф.Н., Зорин В.В. // Баш. хим. ж. 2002. Т. 9. №1. С. 26–28;  
Rakhmankulov D.L., Shavshukova S.Yu., Latypova F.N., Zorin V.V. // Bashkirskiy Khim. Zhurn. 2002. V. 9. N 1. P. 26–28 (in Russian).
35. Рахманкулов Д.Л., Наянов В.П., Злотский С.С., Мусавиров Р.С., Клявлин М.С. // ЖПХ. 1974. Т. 47. № 5. С. 1171;  
Rakhmankulov D.L., Nayyanov V.P., Zlotsky S.S., Musavirov R.S., Klyavlins M.S. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1974. V. 47. N 5. P. 1171 (in Russian).
36. Недогрей Е.П., Мусавиров Р.С., Рахманкулов Д.Л. Использование галогенсиланов в синтезе органических реагентов. М.: НИИТЭХИМ. 1988. 72 с.;  
Nedogreiy E.P., Musavirov R.S., Rakhmankulov D.L. Use of halogensilanes in synthesis of organic reactants. M.: NIITEKhIM. 1988. 72 p. (in Russian).
37. Мусавиров Р.С., Лапука Л.Ф., Недогрей Е.П., Ларинов В.И., Кудашева И.А., Кантор Е.А., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // Докл. АН. 1983. Т. 270. N 3. С. 616;  
Musavirov R.S., Lapuka L.F., Nedogreiy E.P., Larionov V.I., Kudasheva I.A., Kantor E.A., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L. // Doklady Akademii Nauk. 1983. V. 270. N 3. P. 616 (in Russian).
38. Журкина И.П., Недогрей Е.П., Мусавиров Р.С., Рахманкулов Д.Л., Паушкин Я.М. // Докл. АН. 1989. Т. 304. № 4. С. 883;  
Zhurkina I.P., Nedogreiy E.P., Musavirov R.S., Rakhmankulov D.L., Paushkin Ya.M. // Doklady Akademii nauk. 1989. V. 304. N 4. P. 883 (in Russian).
39. Недогрей Е.П., Журкина И.П., Мусавиров Р.С., Рахманкулов Д.Л. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. Вып. 9. С. 7;  
Nedogreiy E.P., Zhurkina I.P., Musavirov R.S., Rakhmankulov D.L. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1990. V. 33. N 9. P. 7 (in Russian).
40. Мусавиров Р.С., Недогрей Е.П., Кантор Е.А., Рахманкулов Д.Л. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27. Вып. 9. С. 1032;  
Musavirov R.S., Nedogreiy E.P., Kantor E.A., Rakhmankulov D.L. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1984. V. 27. N 9. P. 1032 (in Russian).
41. Мусавиров Р.С., Кантор Е.А., Злотский С.С., Ларинов В.И., Рахманкулов Д.Л. // Докл. АН. 1983. Т. 272. № 3. С. 618;  
Musavirov R.S., Kantor E.A., Zlotsky S.S., Larionov V.I., Rakhmankulov D.L. // Doklady Akademii nauk. 1983. V. 272. N 3. P. 618 (in Russian).
42. Мусавиров Р.С., Недогрей Е.П., Кантор Е.А., Рахманкулов Д.Л. // ЖОХ. 1985. Т. 55. № 8. С. 1786;  
Musavirov R.S., Nedogreiy E.P., Kantor E.A., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Org. Khimii. 1985. V. 55. N 8. P. 1786 (in Russian).
43. Мусавиров Р.С., Недогрей Е.П., Злотский С.С., Лапука Л.Ф., Кантор Е.А., Рахманкулов Д.Л. // ЖОХ. 1982. Т. 52. № 4. С. 921;
- Musavirov R.S., Nedogreiy E.P., Zlotsky S.S., Lapuka L.F., Kantor E.A., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Org. Khimii. 1982. V. 52. N 4. P. 921 (in Russian).
44. Зорин В.В., Шувалов В.Ф., Моравский А.П., Калашников С.М., Имашев У.Б., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // Докл. АН. 1979. Т. 246. № 5. С. 1144;  
Zorin V.V., Shuvalov V.F., Moravskii A.P., Kalashnikov S.M., Imashev U.B., Zlotskii S.S., Rakhmankulov D.L. // Doklady Akademii nauk. 1979. V. 246. N 5. P. 1144 (in Russian).
45. Зорин В.В., Злотский С.С., Шувалов В.Ф., Моравский А.П., Рахманкулов Д.Л., Паушкин Я.М. // Докл. АН. 1977. Т. 236. № 1. С. 106;  
Zorin V.V., Zlotsky S.S., Shuvalov V.F., Moravskiy A.P., Rakhmankulov D.L., Paushkin Ya.M. // Doklady Akademii Nauk. 1977. V. 236. N 1. P. 106 (in Russian).
46. Наймушин А.И., Зорин В.В., Злотский С.С., Караканов Р.А., Рахманкулов Д.Л. // Докл. АН. 1979. Т. 248. № 3. С. 654;  
Naiymushin A.I., Zorin V.V., Zlotsky S.S., Karakhanov R.A., Rakhmankulov D.L. // Doklady Akademii Nauk. 1979. V. 248. N 3. P. 654 (in Russian).
47. Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Радикальные методы в химии циклических ацеталей. В кн. Новые реагенты на основе ацеталей, ортоэфиров их аналогов и производных. М. 1986. С. 7-13;  
Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L. Radical methods in chemistry of cyclic acetals. In book: New reactants on the basis of acetals, ortho esters of their analogs and derivants. M. 1986. P. 7-13 (in Russian).
48. Кравец Э.Х., Злотский С.С., Мартемьянов В.С., Рахманкулов Д.Л. // ХГС. 1976. № 9. С. 1171;  
Kravets E.Kh., Zlotsky S.S., Martem'ianov V.S., Rakhmankulov D.L. // Khimiya Geterotsiklicheskih Soedineniy. 1976. N 9. P. 1171 (in Russian).
49. Кравец Э.Х., Злотский С.С., Мартемьянов В.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖПХ. 1975. Т. 48. № 10. С. 2265;  
Kravets E.Kh., Zlotsky S.S., Martem'ianov V.S., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1975. V. 48. N 10. P. 2265 (in Russian).
50. Рахманкулов Д.Л., Мартемьянов В.С., Злотский С.С., Исагулянц В.И. // Нефтехимия. 1974. Т. 14. № 2. С. 275;  
Rakhmankulov D.L., Martem'ianov V.S., Zlotsky S.S., Isagulyants V.I. // Neftekhimiya. 1974. V. 14. N 2. P. 275 (in Russian).
51. Рахманкулов Д.Л., Злотский С.С. // ХГС. 1977. № 8. С. 1011;  
Rakhmankulov D.L., Zlotsky S.S. // Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedineniy. 1977. N 8. P. 1011 (in Russian).
52. Кравец Э.Х., Злотский С.С., Мартемьянов В.С., Рахманкулов Д.Л., Паушкин Я.М. // Докл. АН. 1976. Т. 228. № 3. С. 639;  
Kravets E.Kh., Zlotsky S.S., Martem'ianov V.S., Rakhmankulov D.L., Paushkin Ya.M. // Doklady Akademii Nauk. 1976. V. 228. N 3. P. 639 (in Russian).
53. Рахманкулов Д.Л., Злотский С.С., Узикова В.Н., Исагулянц В.И. // ЖОрХ. 1973. Т. 9. № 6. С. 1309;  
Rakhmankulov D.L., Zlotskiy S.S., Uzikova V.N., Isagulyants V.I. // Zhurn. Org. Khimii. 1973. V. 9. N 6. P. 1309 (in Russian).
54. Кравец Э.Х., Злотский С.С., Мартемьянов В.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1976. Т. 12. № 4. С. 913;  
Kravets E.Kh., Zlotsky S.S., Martem'ianov V.S., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Org. Khimii. 1976. V. 12. N 4. P. 913 (in Russian).

55. Костюкевич Л.Л., Злотский С.С., Кравец Э.Х., Мартемьянов В.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖПХ. 1977. Т. 50. № 9. С. 2124;  
*Kostyukevich L.L., Zlotsky S.S., Kravets E.Kh., Martem'yanov V.S., Rakhmankulov D.L.* // Zhurn. Prikl. Khimii. 1977. V. 50. N 9. P. 2124 (in Russian).
56. Кравец Э.Х., Злотский С.С., Мартемьянов В.С., Рахманкулов Д.Л. // ХГС. 1976. № 9. С. 1171;  
*Kravets E.Kh., Zlotsky S.S., Martem'yanov V.S., Rakhmankulov D.L.* // Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedineniy. 1976. N 9. P. 1171 (in Russian).
57. Самирханов Ш.М., Злотский С.С., Кравец Э.Х., Рахманкулов Д.Л. // ЖПХ. 1977. Т. 50. № 5. С. 1171;  
*Samirkhanov Sh.M., Zlotsky S.S., Kravets E.Kh., Rakhmankulov D.L.* // Zhurn. Prikl. Khimii. 1977. V. 50. N 5. P. 1171 (in Russian).
58. Самирханов Ш.М., Кравец Э.Х., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖПХ. 1977. Т. 50. № 1. С. 217;  
*Samirkhanov Sh.M., Kravets E.Kh., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.* // Zhurn. Prikl. Khimii. 1977. V. 50. N 1. P. 217 (in Russian).
59. Пастушенко Е.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л., Паушкин Я.М. // Докл. АН. 1976. Т. 227. № 6. С. 1409;  
*Pastushenko E.V., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L., Paushkin Ya.M.* // Doklady Akademii Nauk. 1976. V. 227. N 6. P. 1409 (in Russian).
60. Пастушенко Е.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ХГС. 1977. № 4. С. 456;  
*Pastushenko E.V., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.* // Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedineniy. 1977. N 4. P. 456 (in Russian).
61. *Pastushenko E.V., Zlotskii S.S., Rakhmankulov D.L.* // React. Kinet. and Catal. Lett. 1978. V. 8. N 2. P. 209.
62. Имашев У.Б., Глухова С.С., Калашников С.М., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // Докл. АН. 1977. Т. 237. № 3. С. 598;  
*Imashev U.B., Glukhova S.S., Kalashnikov S.M., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.* // Doklady Akademii Nauk. 1977. V. 237. N 3. P. 598 (in Russian).
63. Имашев У.Б., Кравец Э.Х., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖПХ. 1978. Т. 51. № 6. С. 1431;  
*Imashev U.B., Kravets E.Kh., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.* // Zhurn. Prikl. Khimii. 1978. V. 51. N 6. P. 1431 (in Russian).
64. Калашников С.М., Имашев У.Б., Глухова С.С., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖПХ. 1978. Т. 51. № 7. С. 1639;  
*Kalashnikov S.M., Imashev U.B., Glukhova S.S., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.* // Zhurn. Prikl. Khimii. 1978. V. 51. N 7. P. 1639 (in Russian).
65. Калашников С.М., Имашев У.Б., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1979. Т. 15. № 11. С. 2433;  
*Kalashnikov S.M., Imashev U.B., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.* // Zhurn. Org. Khimii. 1979. V. 15. N 11. P. 2433 (in Russian).
66. Калашников С.М., Глухова С.С., Имашев У.Б., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1979. Т. 15. № 12. С. 2462;  
*Kalashnikov S.M., Glukhova S.S., Imashev U.B., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.* // Zhurn. Org. Khimii. 1979. V. 15. N 12. P. 2462 (in Russian).
67. Калашников С.М., Имашев У.Б., Глухова С.С., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1979. Т. 15. № 9. С. 1980;  
*Kalashnikov S.M., Imashev U.B., Glukhova S.S., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.* // Zhurn. Org. Khimii. 1979. V. 15. N 9. P. 1980 (in Russian).
68. Калашников С.М., Имашев У.Б., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // Докл. АН. 1979. Т. 246. № 6. С. 1399;  
*Kalashnikov S.M., Imashev U.B., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.* // Doklady Akademii Nauk. 1979. V. 246. N 6. P. 1399 (in Russian).
69. Ботников М.Я., Злотский С.С., Зорин В.В., Кравец Э.Х., Жулин В.М., Рахманкулов Д.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 3. С. 690;  
*Botnikov M.Ya., Zlotsky S.S., Zorin V.V., Kravets E.Kh., Zhulin V.M., Rakhmankulov D.L.* // Izvestia Akademii nauk SSSR. Seriya khimicheskaya. 1977. N 3. P. 690 (in Russian).
70. Зорин В.В., Злотский С.С., Ботников М.Я., Жулин В.М., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1978. Т. 14. № 4. С. 875;  
*Zorin V.V., Zlotsky S.S., Botnikov M.Ya., Zhulin V.M., Rakhmankulov D.L.* // Zhurn. Org. Khimii. 1978. V. 14. N 4. P. 875 (in Russian).
71. Зорин В.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1977. Т. 13. № 12. С. 2614;  
*Zorin V.V., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.* // Zhurn. Org. Khimii. 1977. V. 13. N 12. P. 2614 (in Russian).
72. Кравец Э.Х., Злотский С.С., Мартемьянов В.С., Рахманкулов Д.Л. // Докл. АН. 1976. Т. 229. № 2. С. 381;  
*Kravets E.Kh., Zlotsky S.S., Martem'yanov V.S., Rakhmankulov D.L.* // Doklady Akademii Nauk. 1976. V. 229. N 2. P. 381 (in Russian).
73. Рахманкулов Д.Л., Карабанов Р.А., Злотский С.С., Имашев У.Б., Кантор Е.А., Сыркин А.М. Успехи химии 1,1-диалкоxикаланов / Итоги науки и техники. Сер. Технол. орган. веществ. Т. 7. М.: ВИНИТИ. 1983. 232 с.;  
*Rakhmankulov D.L., Karakhanov R.A., Zlotsky S.S., Imashev U.B., Kantor E.A., Syrkin A.M.* Achievements of chemistry of 1,1-dialkoxyalkanes / Results of science and technique. Technology of Organic Matters series. V. 7. M.: VINITI. 1983. 232 p. (in Russian).
74. Рахманкулов Д.Л., Злотский С.С. // ХГС. 1977. № 8. С. 1011;  
*Rakhmankulov D.L., Zlotsky S.S.* // Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedineniy. 1977. N 8. P. 1011 (in Russian).
75. Самирханов Ш.М., Злотский С.С., Мартемьянов В.С., Рахманкулов Д.Л. // Докл. АН. 1977. Т. 233. № 1. С. 168;  
*Samirkhanov Sh.M., Zlotsky S.S., Martem'yanov V.S., Rakhmankulov D.L.* // Doklady Akademii Nauk. 1977. V. 233. N 1. P. 168 (in Russian).
76. Самирханов Ш.М., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // Докл. АН. 1977. Т. 236. № 4. С. 935;  
*Samirkhanov Sh.M., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.* // Doklady Akademii Nauk. 1977. V. 236. N 4. P. 935 (in Russian).
77. Самирханов Ш.М., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1979. Т. 15. № 9. С. 1815;  
*Samirkhanov Sh.M., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.* // Zhurn. Org. Khimii. 1979. V. 15. N 9. P. 1815 (in Russian).
78. Рольник Л.З., Калашников С.М., Пастушенко Е.В., Злотский С.С., Имашев У.Б., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1981. Т. 17. № 3. С. 539;  
*Rol'nik L.Z., Kalashnikov S.M., Pastushenko E.V., Zlotsky S.S., Imashev U.B., Rakhmankulov D.L.* // Zhurn. Org. Khimii. 1981. V. 17. N 3. P. 539 (in Russian).
79. Рольник Л.З., Калашников С.М., Пастушенко Е.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1982. Т. 18. № 7. С. 1486;  
*Rol'nik L.Z., Kalashnikov S.M., Pastushenko E.V., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.* // Zhurn. Org. Khimii. 1982. V. 18. N 7. P. 1486 (in Russian).

80. Рахманкулов Д.Л., Узикова В.Н., Злотский С.С., Эстрин Г.Я. // ЖОрХ. 1975. Т. 11. № 10. С. 2223;  
**Rakhmankulov D.L., Uzikova V.N., Zlotsky S.S., Estrina G.Ya.** // Zhurn. Org. Khimii. 1975. V. 11. N 10. P. 2223 (in Russian).
81. Узикова В.Н., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ХГС. 1975. № 11. С. 1580;  
**Uzikova V.N., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.** // Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedineniy. 1975. N 11. P. 1580 (in Russian).
82. Зорин В.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1976. Т. 12. № 11. С. 2472;  
**Zorin V.V., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Org. Khimii. 1976. V. 12. N 11. P. 2472 (in Russian).
83. Серебряков Е.П., Рахманкулов Д.Л., Узикова В.Н., Злотский С.С. // ЖОрХ. 1974. Т. 10. № 3. С. 666;  
**Serebryakov E.P., Rakhmankulov D.L., Uzikova V.N., Zlotsky S.S.** // Zhurn. Org. Khimii. 1974. V. 10. N 3. P. 666 (in Russian).
84. Рахманкулов Д.Л., Максимова Н.Е., Костюкевич Л.Л. // ЖОрХ. 1974. Т. 10. № 1. С. 137;  
**Rakhmankulov D.L., Maksimova N.E., Kostyukevich L.L.** // Zhurn. Org. Khimii. 1974. V. 10. N 1. P. 137 (in Russian).
85. Зорин В.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1978. Т. 14. № 1. С. 208;  
**Zorin V.V., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Org. Khimii. 1978. V. 14. N 1. P. 208 (in Russian).
86. Зорин В.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1976. Т. 12. № 11. С. 247;  
**Zorin V.V., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Org. Khimii. 1976. V. 12. N 11. P. 247 (in Russian).
87. Сафиев О.Г., Круглов Д.Э., Попов Ю.Н., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1984. Т. 20. № 5. С. 1096;  
**Safiev O.G., Kruglov D.E., Popov Yu.N., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Org. Khimii. 1984. V. 20. N 5. P. 1096 (in Russian).
88. Зорин В.В., Злотский С.С., Шувалов В.Ф. // ДАН СССР. 1977. Т. 231. № 1. С. 225;  
**Zorin V.V., Zlotsky S.S., Shuvalov V.F.** // Doklady Akademii Nauk SSSR 1977. V. 231. N 1. P. 225 (in Russian).
89. Сафиев О.Г., Круглов Д.Э., Злотский С.С., Пустовит Н.Н., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1983. Т. 19. № 1. С. 225;  
**Safiev O.G., Kruglov D.E., Zlotsky S.S., Pustovit N.N., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Org. Khimii. 1983. V. 19. N 1. P. 225 (in Russian).
90. Костюкевич Л.Л., Калашников С.М., Пастушенко Е.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1981. Т. 17. № 9. С. 1858;  
**Kostyukevich L.L., Kalashnikov S.M., Pastushenko E.V., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Org. Khimii. 1981. V. 17. N 9. P. 1858 (in Russian).
91. Костюкевич Л.Л., Калашников С.М., Пастушенко Е.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1981. Т. 17. № 9. С. 1863;  
**Kostyukevich L.L., Kalashnikov S.M., Pastushenko E.V., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Org. Khimii. 1981. V. 17. N 9. P. 1863 (in Russian).
92. Костюкевич Л.Л., Пастушенко Е.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // Докл. АН. 1982. Т. 265. № 5. С. 1177;  
**Kostyukevich L.L., Pastushenko E.V., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.** // Doklady Akademii Nauk. 1982. V. 265. N 5. P. 1177 (in Russian).
93. Хатунцев И.И., Пастушенко Е.В., Злотский С.С., Терентьев А.Б., Рахманкулов Д.Л. // ЖПХ. 1985. Т. 58. № 7. С. 1668;
- Кhatuntsev I.I., Pastushenko E.V., Zlotsky S.S., Terent'ev A.B., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1985. V. 58. N 7. P. 1668 (in Russian).
94. Хатунцев И.И., Пастушенко Е.В., Злотский С.С., Терентьев А.Б., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1985. Т. 21. № 10. С. 2214;  
**Khatuntsev I.I., Pastushenko E.V., Zlotsky S.S., Terent'ev A.B., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Org. Khimii. 1985. V. 21. N 10. P. 2214 (in Russian).
95. Хатунцев И.И., Злотский С.С., Пастушенко Е.В., Терентьев А.Б., Рахманкулов Д.Л. // ЖПХ. 1985. Т. 58. № 5. С. 1173;  
**Khatuntsev I.I., Zlotsky S.S., Pastushenko E.V., Terent'ev A.B., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1985. V. 58. N 5. P. 1173 (in Russian).
96. Наинов В.П., Зорин В.В., Терентьев А.Б., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1976. Т. 12. № 7. С. 1398;  
**Nayanov V.P., Zorin V.V., Terent'ev A.B., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Org. Khimii. 1976. V. 12. N 7. P. 1398 (in Russian).
97. Сафиев О.Г., Круглов Д.Э., Попов Ю.Н., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // Докл. АН. 1983. Т. 272. № 1. С. 122;  
**Safiev O.G., Kruglov D.E., Popov Yu.N., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.** // Doklady Akademii Nauk. 1983. V. 272. N 1. P. 122 (in Russian).
98. Наинов В.П., Зорин В.В., Злотский С.С., Терентьев А.Б., Рахманкулов Д.Л. // ЖПХ. 1977. Т. 50. № 6. С. 1418;  
**Nayanov V.P., Zorin V.V., Zlotsky S.S., Terent'ev A.B., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1977. V. 50. N 6. P. 1418 (in Russian).
99. Рахманкулов Д.Л., Злотский С.С. // ХГС. 1977. № 8. С. 1011;  
**Rakhmankulov D.L., Zlotsky S.S.** // Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedineniy. 1977. N 8. P. 1011 (in Russian).
100. Наинов В.П., Зорин В.В., Терентьев А.Б., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1976. Т. 12. № 2. С. 1461;  
**Nayanov V.P., Zorin V.V., Terent'ev A.B., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Org. Khimii. 1976. V. 12. N 2. P. 1461 (in Russian).
101. Рахманкулов Д.Л., Наинов В.П., Злотский С.С., Мусавиров Р.С., Клявлин М.С. // ЖПХ. 1974. Т. 47. № 5. С. 1171;  
**Rakhmankulov D.L., Nayanov V.P., Zlotsky S.S., Musavirov R.S., Kliaylin M.S.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1974. V. 47. N 5. P. 1171 (in Russian).
102. Наинов В.П., Зорин В.В., Злотский С.С., Терентьев А.Б., Рахманкулов Д.Л. // ЖПХ. 1976. Т. 49. № 10. С. 2350;  
**Nayanov V.P., Zorin V.V., Zlotsky S.S., Terent'ev A.B., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1976. V. 49. N 10. P. 2350 (in Russian).
103. Наинов В.П., Зорин В.В., Злотский С.С., Терентьев А.Б., Рахманкулов Д.Л. // ЖПХ. 1976. Т. 49. № 11. С. 2496;  
**Nayanov V.P., Zorin V.V., Zlotsky S.S., Terent'ev A.B., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1976. V. 49. N 11. P. 2496 (in Russian).
104. Круглов Д.Э., Сафиев О.Г., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ХГС. 1983. № 9. С. 1192;  
**Kruglov D.E., Safiev O.G., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.** // Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedineniy. 1983. N 9. P. 1192 (in Russian).

105. **Rakhmankulov D.L., Zorin V.V., Saphiev O.G.** // Acta Phisica et chemical. 1983. V. XXIX. P.103.
106. **Наянов В.П., Зорин В.В., Злотский С.С., Терентьев А.Б., Рахманкулов Д.Л.** // ЖПХ. 1975. Т. 48. № 12. С. 2773;
- Nayanov V.P., Zorin V.V., Zlotsky S.S., Terent'ev A.B., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1975. V. 48. N 12. P. 2773 (in Russian).
107. **Наянов В.П., Рахманкулов Д.Л., Злотский С.С., Терентьев А.Б.** // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 3. С. 594;
- Nayanov V.P., Rakhmankulov D.L., Zlotsky S.S., Terent'ev A.B.** // Izvestiya Akademii nauk SSSR. Seriya khimicheskaya. 1975. N 3. P. 594 (in Russian).
108. **Гермаш А.В., Зорин В.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л., Терентьев А.Б.** // ЖОрХ. 1982. Т. 18. № 3. С. 545;
- Germash A.V., Zorin V.V., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L., Terent'ev A.B.** // Zhurn. Org. Khimii. 1982. V. 18. N 3. P. 545 (in Russian).
109. **Гермаш А.В., Зорин В.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л., Терентьев А.Б.** // ХГС. 1982. № 7. С. 900;
- Germash A.V., Zorin V.V., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L., Terent'ev A.B.** // Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedineniy. 1982. N 7. P. 900 (in Russian).
110. **Гермаш А.В., Зорин В.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л., Терентьев А.Б.** // ЖОрХ. 1981. Т. 17. № 11. С. 2454;
- Germash A.V., Zorin V.V., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L., Terent'ev A.B.** // Zhurn. Org. Khimii. 1981. V. 17. N 11. P. 2454 (in Russian).
111. **Гермаш А.В., Достовалова В.И., Зорин В.В., Терентьев А.Б.** // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1982. № 1. С. 173;
- Germash A.V., Dostovalova V.I., Zorin V.V., Terent'ev A.B.** // Izvestiya Akademii nauk SSSR. Seriya khimicheskaya. 1982. N 1. P. 173 (in Russian).
112. **Сафиев О.Г., Зорин В.В., Имашев У.Б., Злотский С.С., Терентьев А.Б., Рахманкулов Д.Л.** // ЖОрХ. 1980. Т. 16. № 7. С. 1388;
- Safiev O.G., Zorin V.V., Imashev U.B., Zlotsky S.S., Terent'ev A.B., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Org. Khimii. 1980. V. 16. N 7. P. 1388 (in Russian).
113. **Сафиев О.Г., Зорин В.В., Имашев У.Б., Злотский С.С., Терентьев А.Б., Рахманкулов Д.Л.** // ЖПХ. 1980. Т. 53. № 6. С. 1415;
- Safiev O.G., Zorin V.V., Imashev U.B., Zlotsky S.S., Terent'ev A.B., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1980. V. 53. N 6. P. 1415 (in Russian).
114. **Сафиев О.Г., Зорин В.В., Имашев У.Б., Злотский С.С., Терентьев А.Б., Рахманкулов Д.Л.** // ЖОрХ. 1979. Т. 15. № 7. С. 1551;
- Safiev O.G., Zorin V.V., Imashev U.B., Zlotsky S.S., Terent'ev A.B., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Org. Khimii. 1979. V. 15. N 7. P. 1551 (in Russian).
115. **Сафиев О.Г., Имашев У.Б., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л., Терентьев А.Б.** // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1978. № 12. С. 2786;
- Safiev O.G., Imashev U.B., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L., Terent'ev A.B.** // Izvestiya Akademii nauk SSSR. Seriya khimicheskaya. 1978. N 12. P. 2786 (in Russian).
116. **Сафиев О.Г., Имашев У.Б., Терентьев А.Б.** // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1979. № 9. С. 2499;
- Safiev O.G., Imashev U.B., Terent'ev A.B.** // Izvestiya Akademii nauk SSSR. Seriya khimicheskaya. 1979. N 9. P. 2499 (in Russian).
117. **Сафиев О.Г., Имашев У.Б., Терентьев А.Б.** // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1980. № 7. С. 1590;
- Safiev O.G., Imashev U.B., Terent'ev A.B.** // Izvestiya Akademii nauk SSSR. Seriya khimicheskaya. 1980. N 7. P. 1590 (in Russian).
118. **Сафиев О.Г., Круглов Д.Э., Ионов Ю.Н.** // ДАН СССР. 1983. Т. 272. С. 122;
- Safiev O.G., Kruglov D.E., Ionov Yu.N.** // Doklady Akademii nauk SSSR 1983. V. 272. P. 122 (in Russian).
119. **Хатунцев И.И., Пастушенко Е.В., Злотский С.С., Терентьев А.Б., Рахманкулов Д.Л.** // ЖОрХ. 1984. Т. 20. № 6. С. 1347;
- Khatuntsev I.I., Pastushenko E.V., Zlotsky S.S., Terent'ev A.B., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Org. Khimii. 1984. V. 20. N 6. P. 1347 (in Russian).
120. **Макаева Р.М., Мусавиров Р.С., Кантор Е.А., Терентьев А.Б.** // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1985. № 9. С. 2047;
- Makaeva R.M., Musavirov R.S., Kantor E.A., Terent'ev A.B.** // Izvestiya Akademii nauk SSSR. Seriya khimicheskaya. 1985. N 9. P. 2047 (in Russian).
121. **Макаева Р.М., Мусавиров Р.С., Кантор Е.А., Терентьев А.Б., Рахманкулов Д.Л., Паушкин Я.М.** // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 2. С. 355;
- Makaeva R.M., Musavirov R.S., Kantor E.A., Terent'ev A.B., Rakhmankulov D.L., Paushkin Ya.M.** // Doklady Akademii nauk SSSR. 1986. V. 286. N 2. P. 355 (in Russian).
122. **Макаева Р.М., Мусавиров Р.С., Круглов Д.Э., Терентьев А.Б.** // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1986. № 7. С. 1616;
- Makaeva R.M., Musavirov R.S., Kruglov D.E., Terent'ev A.B.** // Izvestiya Akademii nauk SSSR. Seriya khimicheskaya. 1986. N 7. P. 1616 (in Russian).
123. **Макаева Р.М., Бочкор С.А., Мусавиров Р.С., Бадмаева С.Д., Кантор Е.А., Терентьев А.Б., Рахманкулов Д.Л.** // ХГС. 1986. № 8. С. 1031;
- Makaeva R.M., Bochkor S.A., Musavirov R.S., Badmaeva S.D., Kantor E.A., Terent'ev A.B., Rakhmankulov D.L.** // Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedineniy. 1986. N 8. P. 1031 (in Russian).
124. **Макаева Р.М., Мусавиров Р.С., Терентьев А.Б.** // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1986. № 9. С. 2092;
- Makaeva R.M., Musavirov R.S., Terent'ev A.B.** // Izvestiya Akademii nauk SSSR. Seriya khimicheskaya. 1986. N 9. P. 2092 (in Russian).
125. **Терентьев А.Б., Макаева Р.М., Мусавиров Р.С.** // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1986. № 10. С. 2351;
- Terent'ev A.B., Makaeva R.M., Musavirov R.S.** // Izvestiya Akademii nauk SSSR. Seriya khimicheskaya. 1986. N 10. P. 2351 (in Russian).
126. **Макаева Р.М., Мусавиров Р.С., Терентьев А.Ю., Рахманкулов Д.Л.** // ЖОХ. 1993. Т. 63. № 5. С. 1090;
- Makaeva R.M., Musavirov R.S., Terent'ev A.Yu., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Org. Khimii. 1993. V. 63. N 5. P. 1090 (in Russian).
127. **Макаева Р.М., Терентьев А.Б., Мусавиров Р.С., Рахманкулов Д.Л.** // ЖОХ. 1997. Т. 67. № 3. С. 370;
- Makaeva R.M., Terent'ev A.B., Musavirov R.S., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Org. Khimii. 1997. V. 67. N 3. P. 370 (in Russian).
128. **Калашников С.М., Имашев У.Б., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л.** // ЖОрХ. 1979. Т. 15. № 11. С. 2433;
- Kalashnikov S.M., Imashev U.B., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Org. Khimii. 1979. V. 15. N 11. P. 2433 (in Russian).
129. **Зорин В.В., Шувалов В.Ф., Моравский А.П., Калашников С.М., Имашев У.Б., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л.** // Докл. АН. 1979. Т. 246. № 5. С. 1144;
- Zorin V.V., Shuvalov V.F., Moravskiy A.P., Kalashnikov S.M., Imashev U.B., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.** //

- Doklady Akademii nauk. 1979. V. 246. N 5. P. 1144 (in Russian).
130. Сафиев О.Г., Зорин В.В., Имашев У.Б., Злотский С.С., Терентьев А.Б., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1980. Т. 16. № 7. С. 1388;
  - Safiev O.G., Zorin V.V., Imashev U.B., Zlotsky S.S., Terent'ev A.B., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Org. Khimii. 1980. V. 16. N 7. P. 1388 (in Russian).
  131. Наянов В.П., Зорин В.В., Злотский С.С., Терентьев А.Б., Рахманкулов Д.Л. // ЖПХ. 1976. Т. 49. № 11. С. 2496;
  - Nayanov V.P., Zorin V.V., Zlotsky S.S., Terent'ev A.B., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1976. V. 49. N 11. P. 2496 (in Russian).
  132. Хатунцев И.П., Пастушенко Е.В., Терентьев А.Б. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1984. № 10. С. 2310;
  - Khatuntsev I.P., Pastushenko E.V., Terent'ev A.B. // Izvestiya Akademii nauk SSSR. Seriya khimicheskaya. 1984. N 10. P. 2310 (in Russian).
  133. Сафиев О.Г., Круглов Д.Э., Попов Ю.Н., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1984. Т. 20. № 5. С. 1096;
  - Safiev O.G., Kruglov D.E., Popov Yu.N., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Org. Khimii. 1984. V. 20. N 5. P. 1096 (in Russian).
  134. Кравец Э.Х., Злотский С.С., Мартемьянов В.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖПХ. 1976. Т. 49. № 9. С. 2095;
  - Kravets E.Kh., Zlotsky S.S., Martem'ianov V.S., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1976. V. 49. N 9. P. 2095 (in Russian).
  135. Rakhmankulov D.L., Zorin V.V., Safiev O.G. // Acta Phys. et Chem.. 1983. V. XXIX. P.103.
  136. Kuramshin E.M., Imashev U.B., Zlotskii S.S., Rakhmankulov D.L., Bartok M., Molnar A. // Acta Phys. et Chem. Szeged. 1982. V. 28. N 1–2. P. 77.
  137. Курамшин Э.М., Имашев У.Б., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27. Вып. 1. С. 13;
  - Kuramshin E.M., Imashev U.B., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1984. V. 27. N 1. P. 13 (in Russian).
  138. Рахманкулов Д.Л., Мартемьянов В.С., Агишева С.А., Вдовин В.А., Злотский С.С. // ХГС. 1975. № 9. С. 1190;
  - Rakhmankulov D.L., Martem'ianov V.S., Agisheva S.A., Vdovin V.A., Zlotsky S.S. // Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedineniy. 1975. N 9. P. 1190 (in Russian).
  139. Агишева С.А., Александров А.Л., Мартемьянов В.С., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖПХ. 1977. Т. 50. № 4. С. 939;
  - Agisheva S.A., Aleksandrov A.L., Martem'ianov V.S., Zlotskii S.S., Rakhmankulov D.L. // Zhurnal prikladnoi khimii. 1977. V. 50. N 4. P. 939 (in Russian).
  140. Агишева С.А., Александров А.Л., Мартемьянов В.С., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // Нефтехимия. 1975. Т. 15. № 5. С. 742;
  - Agisheva S.A., Aleksandrov A.L., Martem'ianov V.S., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L. // Neftekhimiya. 1975. V. 15. N 5. P. 742 (in Russian).
  141. Кулак Л.Г., Злотский С.С., Курамшин Э.М., Рахманкулов Д.Л. // Баш. хим. ж. 1995. Т. 2. № 2. С. 13;
  - Kulak L.G., Zlotsky S.S., Kuramshin E.M., Rakhmankulov D.L. // Bashkirski khimicheskiy zhurnal. 1995. V. 2. N 2. P. 13 (in Russian).
  142. Эстрина Г.Я., Агишева С.А., Скурко М.Р., Курамшин Э.М., Имашев У.Б., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1981. Т. 7. №12. С. 2573;
  - Estrina G.Ya., Agisheva S.A., Skurko M.R., Kuramshin E.M., Imashev U.B., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Org. Khimii. 1981. V.7. N 12. P. 2573 (in Russian).
  143. Агишева С.А., Злотский С.С., Имашев У.Б., Рахманкулов Д.Л. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1978. Т. 21. Вып. 6. С. 807;
  - Agisheva S.A., Zlotsky S.S., Imashev U.B., Rakhmankulov D.L. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 1978. V. 21. N 6. P. 807 (in Russian).
  144. Курамшин Э.М., Дьяченко В.А., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // Нефтехимия. 1982. Т. 22. № 1. С. 72;
  - Kuramshin E.M., D'iachenko V.A., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L. // Neftekhimiya. 1982. V. 22. N 1. P. 72 (in Russian).
  145. Курамшин Э.М., Дьяченко В.А., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // Нефтехимия. 1982. Т. 22. № 5. С. 620;
  - Kuramshin E.M., D'iachenko V.A., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L. // Neftekhimiya. 1982. V. 22. N 5. P. 620 (in Russian).
  146. Курамшин Э.М., Коцинашвили М.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // Докл. АН. 1984. Т. 279. № 6. С. 1392;
  - Kuramshin E.M., Kochinashvili M.V., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L. // Doklady Akademii nauk. 1984. V. 279. N 6. P. 1392 (in Russian).
  147. Курамшин Э.М., Коцинашвили М.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. Вып. 7. С. 23;
  - Kuramshin E.M., Kochinashvili M.V., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1987. V. 30. N 7. P. 23 (in Russian).
  148. Курамшин Э.М., Коцинашвили М.В., Кулак Л.Г., Котляр С.А., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // Докл. АН. 1986. Т. 288. № 5. С. 1120;
  - Kuramshin E.M., Kochinashvili M.V., Kulak L.G., Kotlyar S.A., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L. // Doklady Akademii nauk. 1986. V. 288. N 5. P. 1120 (in Russian).
  149. Брудник Б.М., Злотский С.С., Имашев У.Б., Рахманкулов Д.Л. // Докл. АН. 1978. Т.241. №1. С. 129;
  - Brudnik B.M., Zlotsky S.S., Imashev U.B., Rakhmankulov D.L. // Doklady Akademii nauk. 1978. V. 241. N 1. P. 129 (in Russian).
  150. Брудник Б.М., Спирихин Л.В., Курамшин Э.М., Имашев У.Б., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1980. Т. 16. № 6. С. 1281;
  - Brudnik B.M., Spirikhin L.V., Kuramshin E.M., Imashev U.B., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Org. Khimii. 1980. V. 16, N 6. P. 1281 (in Russian).
  151. Брудник Б.М., Курамшин Э.М., Имашев У.Б., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1981. Т. 17. № 4. С. 700;
  - Brudnik B.M., Kuramshin E.M., Imashev U.B., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Org. Khimii. 1981. V. 17. N 4. P. 700 (in Russian).
  152. Брудник Б.М., Имашев У.Б., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖПХ. 1978. Т. 51. № 9. С. 2125;
  - Brudnik B.M., Imashev U.B., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1978. V. 51. N 9. P. 2125 (in Russian).
  153. Brudnik B.M., Komissarova I.N., Kuramshin E.M., Imashev U.B., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L. // React. Kinet. and Catal. Lett. 1980. V. 13. N 2. P. 97.
  154. Brudnik B.M., Shereshovets V.V., Kuramshin E.M., Imashev U.B., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L. // React. Kinet. Catal. Lett. 1979. V.11. N 2. P. 179.

155. Брудник Б.М., Курамшин Э.М., Наймушин А.И., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1982. Т. 18. № 9. С. 1807;  
**Brudnik B.M., Kuramshin E.M., Naiymushin A.I., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Org. Khimii. 1982. V. 18. N 9. P. 1807 (in Russian).
156. Курамшин Э.М., Садаева Р.Х., Гумерова В.К., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1983. Т. 19. № 1. С. 149;  
**Kuramshin E.M., Sadaeva R.Kh., Gumerova V.K., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Org. Khimii. 1983. V. 19. N 1. P. 149 (in Russian).
157. Рахманкулов Д.Л., Курамшин Э.М., Злотский С.С. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 6. С. 923;  
**Rakhmankulov D.L., Kuramshin E.M., Zlotsky S.S.** // Uspekhi khimii. 1985. V. 54. N 6. P. 923 (in Russian).
158. Рахманкулов Д.Л., Курамшин Э.М., Zlotsky S.S. // Kem. Kozl. 1984. V. 61. N 1. P. 83.
159. Рахманкулов Д.Л., Злотский С.С., Кантор Е.А., Сафаров М.Г., Заиков Г.Е., Зорин В.В., Карабанов Р.А. Механизмы реакций ацеталей. М.: Химия. 1987. 291 с.;  
**Rakhmankulov D.L., Zlotsky S.S., Kantor E.A., Safarov M.G., Zaikov G.E., Zorin V.V., Karakhanov R.A.** Mechanisms of reactions of acetals. M.: Khimiya. 1987. 291 p. (in Russian).
160. Курамшин А.Х., Мельницкий И.А., Кантор Е.А. // Баш. хим. ж. 1998. Т. 5. № 2. С. 18-24;  
**Kuramshin A. Kh., Mel'nitskiy I.A., Kantor E.A.** // Bashkirskiy khimicheskiy zhurnal. 1998. V. 5. N 2. P. 18-24 (in Russian).
161. Хашпер А.М., Аюрова З.Л., Мельницкий И.А., Кантор Е.А. // Баш. хим. ж. 1998. Т. 5. № 4. С. 14;  
**Khashper A.M., Ayupova Z. L., Mel'nitskiy I.A., Kantor E.A.** // Bashkirskiy khimicheskiy zhurnal. 1998. V. 5. N 4. P. 14 (in Russian).
162. Хашпер А.М., Мельницкий И.А., Латыпова Ф.Н., Кантор Е.А. // Баш. хим. ж. 2000. Т. 7. № 4. С. 17;  
**Khashper A.M., Mel'nitskiy I.A., Latypova F.N., Kantor E.A.** // Bashkirskiy khimicheskiy zhurnal. 2000. V. 7. N 4. P. 17 (in Russian).
163. Ключарева Е.В., Шорников Д.В., Кантор Е.А. // Баш. хим. ж. 1999. Т. 6. № 2-3. С. 46-51;  
**Klyuchareva E.V., Shornikov D.V., Kantor E.A.** // Bashkirskiy khimicheskiy zhurnal. 1999. V. 6. N 2-3. P. 46-51 (in Russian).
164. Ключарева Е.В., Шорников Д.В., Кантор Е.А. // Баш. хим. ж. 1999. Т. 6. № 2-3. С. 52-58;  
**Klyuchareva E.V., Shornikov D.V., Kantor E.A.** // Bashkirskiy khimicheskiy zhurnal. 1999. V. 6. N 2-3. P. 52-58 (in Russian).
165. Мазитова Е.Г., Шорников Д.В., Ключарева Е.В., Кантор Е.А. // Баш. хим. ж. 2003. Т. 10. № 13. С. 79-80;  
**Mazitova E.G., Shornikov D.V., Klyuchareva E.V., Kantor E.A.** // Bashkirskiy khimicheskiy zhurnal. 2003. V. 10. N 13. P. 79-80 (in Russian).
166. Мазитова Е.Г., Ключарева Е.В., Шорников Д.В., Кантор Е.А. // Баш. хим. ж. 2004. Т. 11. № 1. С. 76-78;  
**Mazitova E.G., Klyuchareva E.V., Shornikov D.V., Kantor E.A.** // Bashkirskiy khimicheskiy zhurnal. 2004. V. 11. N 1. P. 76-78 (in Russian).
167. Голуб Н.М., Бреслер И.Г., Ахматдинов Р.Т., Кантор Е.А., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1989. Т. 25. № 5. С. 1059-1062;  
**Golub N.M., Bresler I. G., Akhmatdinov R. T., Kantor E.A., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Org. Khimii. 1989. V. 25. N 5. P. 1059-1062 (in Russian).
168. Рахманкулов Д.Л., Кантор Е.А., Карабанов Р.А. // Основ. орган. синтез и нефтехимия. 1979. № 11. С. 3;  
**Rakhmankulov D.L., Kantor E.A., Karakhanov R.A.** // Osnovnoiy organicheskiy sintez i neftekhimiya. 1979. N 11. P. 3 (in Russian).
169. Рахманкулов Д.Л., Максимова Н.Е., Костюкевич Л.Л., Кантор Е.А., Злотский С.С., Королева Т.И. // ЖПХ. 1975. Т. 48. № 6. С. 1410;  
**Rakhmankulov D.L., Maksimova N.E., Kostyukevich L.L., Kantor E.A., Zlotsky S.S., Koroleva T.I.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1975. V. 48. N 6. P. 1410 (in Russian).
170. Рахманкулов И.Л., Кантор Е.А., Рахманкулов Д.Л. // ЖПХ. 1980. Т. 53. № 6. С. 1367;  
**Rakhmankulov I. L., Kantor E.A., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1980. V. 53. N 6. P. 1367 (in Russian).
171. Рахманкулов И.Л., Кантор Е.А., Наймушин А.И., Карабанов Р.А., Рахманкулов Д.Л. // Кинет. и катализ. 1979. Т. 20. № 5. С. 1324;  
**Rakhmankulov I. L., Kantor E.A., Naiymushin A.I., Karakhanov R.A., Rakhmankulov D.L.** // Kinetika i kataliz. 1979. V. 20. N 5. P. 1324 (in Russian).
172. Рахманкулов И.Л., Кантор Е.А., Рахманкулов Д.Л. // ЖПХ. 1978. Т. 51. № 10. С. 2321;  
**Rakhmankulov I. L., Kantor E.A., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1978. V. 51. N 10. P. 2321 (in Russian).
173. Рахманкулов Д.Л., Кантор Е.А., Рахманкулов И.Л. // ЖОрХ. 1977. Т. 13. № 3. С. 668;  
**Rakhmankulov D.L., Kantor E.A., Rakhmankulov I.L.** // Zhurn. Org. Khimii. 1977. V. 13. N 3. P. 668 (in Russian).
174. Рахманкулов И.Л., Кантор Е.А., Валитов Р.Б., Рахманкулов Д.Л. // ЖПХ. 1977. Т. 50. № 1. С. 220;  
**Rakhmankulov I.L., Kantor E.A., Valitov R.B., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1977. V. 50. N 1. P. 220 (in Russian).
175. Максимова Н.Е., Кантор Е.А., Сыркин А.М., Карабанов Р.А., Рахманкулов Д.Л. // Хим. пром. 1976. № 8. С. 633;  
**Maksimova N.E., Kantor E.A., Syrkin A.M., Karakhanov R.A., Rakhmankulov D.L.** // Khimicheskaya Promyshlennost'. 1976. N 8. P. 633 (in Russian).
176. Рахманкулов Д.Л., Максимова Н.Е., Кантор Е.А., Карабанов Р.А., Bartok M. // Acta Phys. et Chem. Szeged. 1975. V. 21. N 3-4. P. 171.
177. Рахманкулов Д.Л., Максимова Н.Е., Карабанов Р.А., Кантор Е.А., Bartok M., Zlotskii S.S. // Acta Phys. et Chem. Szeged. 1975. V. 21. N 3-4. P. 177.
178. Рахманкулов Д.Л., Кантор Е.А., Карабанов Р.А. // Основ. орган. синтез и нефтехимия. Л. 1979. № 12. С. 3;  
**Rakhmankulov D.L., Kantor E.A., Karakhanov R.A.** // Osnovnoiy organicheskiy sintez i neftekhimiya. L. 1979. N 12. P. 3 (in Russian).
179. Мусавиров Р.С., Кантор Е.А., Рахманкулов Д.Л. // ЖПХ. 1978. Т. 51. № 10. С. 2295;  
**Musavirov R.S., Kantor E.A., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1978. V. 51. N 10. P. 2295 (in Russian).
180. Рахманкулов Д.Л., Кантор Е.А., Мусавиров Р.С., Романов Н.А., Паушкин Я.М. // Докл. АН. 1977. Т. 236. № 6. С. 1383;  
**Rakhmankulov D.L., Kantor E.A., Musavirov R.S., Romanov N.A., Paushkin Ya.M.** // Doklady Akademii nauk. 1977. V. 236. N 6. P. 1383 (in Russian).
181. Рахманкулов Д.Л., Кантор Е.А., Мусавиров Р.С. // ЖОрХ. 1977. Т. 13. № 4. С. 897;  
**Rakhmankulov D.L., Kantor E.A., Musavirov R.S.** // Zhurn. Org. Khimii. 1977. V. 13. N 4. P. 897 (in Russian).

182. Романов Н.А., Кантор Е.А., Карабанов Р.А., Раҳманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1982. Т. 18. № 2. С. 455;  
**Romanov N.A., Kantor E.A., Karakhanov R.A., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Org. Khimii. 1982. V. 18. N 2. P. 455 (in Russian).
183. Лапшова А.А., Зорин В.В., Кантор Е.А., Злотский С.С., Карабанов Р.А., Раҳманкулов Д.Л. // ЖПХ. 1980. Т. 53. № 3. С. 709;  
**Lapshova A.A., Zorin V.V., Kantor E.A., Zlotsky S.S., Karakhanov R.A., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1980. V. 53. N 3. P. 709 (in Russian).
184. Имашев У.Б., Газизова Л. Б., Мусавиров Р.С., Бяширов К., Кантор Е.А., Злотский С.С., Раҳманкулов Д.Л. // Изв. АН ТССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол.н. 1980. № 6. С. 120;  
**Imashev U.B., Gazizova L. B., Musavirov R.S., Byashirov K., Kantor E.A., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.** // Izv. Akademii nauk Turkmensoikoj SSR. Seriya fiziko-tehnicheskikh, khimicheskikh i geologicheskikh nauk 1980. N 6. P. 120 (in Russian).
185. Раҳманкулов Д.Л., Кантор Е.А., Мусавиров Р.С., Романов Н.А., Паушкин Я.М. // Докл. АН. 1977. Т. 233. № 2. С. 383;  
**Rakhmankulov D.L., Kantor E.A., Musavirov R.S., Romanov N.A., Paushkin Ya.M.** // Doklady Akademii nauk. 1977. V. 233. N 2. P. 383 (in Russian).
186. Мусавиров Р.С., Кантор Е.А., Имашев У.Б., Раҳманкулов Д.Л. // ЖПХ. 1977. Т. 50. № 7. С. 1609;  
**Musavirov R.S., Kantor E.A., Imashev U.B., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1977. V. 50. N 7. P. 1609 (in Russian).
187. Мусавиров Р.С., Кантор Е.А., Раҳманкулов Д.Л. // ЖПХ. 1976. Т. 49. № 11. С. 2513;  
**Musavirov R.S., Kantor E.A., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1976. V. 49. N 11. P. 2513 (in Russian).
188. Раҳманкулов Д.Л., Мусавиров Р.С., Кантор Е.А. // ХГС. 1976. № 6. С. 856;  
**Rakhmankulov D.L., Musavirov R.S., Kantor E.A.** // Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedineniy. 1976. N 6. P. 856 (in Russian).
189. Богатский А.В., Гаркович М.Л. // Успехи химии. 1968. Т. 37. № 4. С. 581;  
**Bogatskiy A.V., Garkovich M.L.** // Uspekhi khimii. 1968. V. 37. N 4. P. 581 (in Russian).
190. Сафаров М.Г., Исагулянц В.И., Кантор Е.А., Раҳманкулов Д.Л. // ЖПХ. 1970. Т. 43. № 10. С. 2351;  
**Safarov M.G., Isagulyants V.I., Kantor E.A., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1970. V. 43. N 10. P. 2351 (in Russian).
191. Исагулянц В.И., Раҳманкулов Д.Л., Сафаров М.Г. // ЖПХ. 1970. Т. 43. № 11. С. 2524;  
**Isagulyants V.I., Rakhmankulov D.L., Safarov M.G.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1970. V. 43. N 11. P. 2524 (in Russian).
192. Раҳманкулов Д.Л., Максимова Н.Е., Меликян В.Р., Исагулянц В.И. // ЖПХ. 1974. Т. 47. № 2. С. 469;  
**Rakhmankulov D.L., Maksimova N.E., Melikyan V.R., Isagulyants V.I.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1974. V. 47. N 2. P. 469 (in Russian).
193. Раҳманкулов Д.Л., Меликян В.Р., Максимова Н.Е., Исагулянц В.И. // ЖПХ. 1974. Т. 47. № 10. С. 2276;  
**Rakhmankulov D.L., Melikyan V.R., Maksimova N.E., Isagulyants V.I.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1974. V. 47. N 10. P. 2276 (in Russian).
194. Раҳманкулов Д.Л., Максимова Н.Е., Меликян В.Р., Исагулянц В.И. // ЖПХ. 1974. Т. 47. № 1. С. 233;
- Rakhmankulov D.L., Maksimova N.E., Melikyan V.R., Isagulyants V.I. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1974. V. 47. N 1. P. 233 (in Russian).
195. Раҳманкулов Д.Л., Раҳманкулов И.Л., Мартемьянов В.С., Кантор Е.А. // React. Kinet. and Catal. Lett. 1977. V. 6. N 2. P. 181.
196. Раҳманкулов Д.Л., Наянов В.П., Злотский С.С., Мусавиров Р.С., Клявлин М.С. // ЖПХ. 1974. Т. 47. № 5. С. 1171;  
**Rakhmankulov D.L., Nayanov V.P., Zlotsky S.S., Musavirov R.S., Klyavlin M.S.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1974. V. 47. N 5. P. 1171 (in Russian).
197. Раҳманкулов Д.Л., Кантор Е.А., Мусавиров Р.С. // ЖПХ. 1977. Т. 50. № 9. С. 2130;  
**Rakhmankulov D.L., Kantor E.A., Musavirov R.S.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1977. V. 50. N 9. P. 2130 (in Russian).
198. Раҳманкулов Д.Л., Максимова Н.Е., Паушкин Я.М. // Докл. АН. 1974. Т. 214. № 6. С. 1323;  
**Rakhmankulov D.L., Maksimova N.E., Paushkin Ya.M.** // Doklady Akademii nauk. 1974. V. 214. N 6. P. 1323 (in Russian).
199. Раҳманкулов Д.Л., Максимова Н.Е., Исагулянц В.И. // ЖПХ. 1974. Т. 47. № 10. С. 2378;  
**Rakhmankulov D.L., Maksimova N.E., Isagulyants V.I.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1974. V. 47. N 10. P. 2378 (in Russian).
200. Максимова Н.Е., Кантор Е.А., Раҳманкулов Д.Л., Нуриева Р.Х., Белов П.С. // ЖПХ. 1977. Т. 50. № 7. С. 1612;  
**Maksimova N.E., Kantor E.A., Rakhmankulov D.L., Nurieva R.Kh., Belov P.S.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1977. V. 50. N 7. P. 1612 (in Russian).
201. Seyferth D., Burlitch J.M., Heeren J.K. // J. Org. Chem. 1962. V. 27. N 4. P. 1491-1492.
202. Doyle M.P., Colsman M.R., Dorow R.L. // J. Heterocycl. Chem. 1983. V. 20. P. 943-946.
203. Doyle M.P., Dorow R.L., Tablyn W.H. // J. Org. Chem. 1982. V. 47. P. 4059-4068.
204. Чанышева А.Т., Рольник Л.З., Злотский С.С., Вильданов А.А., Лященко О.Г., Сафиев О.Г., Зорин В.В., Раҳманкулов Д.Л. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1994. Т. 37. Вып. 3. С. 12;  
**Chanysheva A.T., Rol'nik L.Z., Zlotsky S.S., Vil'danov A.A., Lyashchenko O.G., Safiev O.G., Zorin V.V., Rakhmankulov D.L.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1994. V. 37. N 3. P. 12 (in Russian).
205. Сафиев О.Г., Зорина Л.Н., Вильданов А.А., Назаров Д.В., Зорин В.В., Сыркин А.М., Раҳманкулов Д.Л. // ЖОХ. 1992. Т. 62. № 6. С. 1436;  
**Safiev O.G., Zorina L.N., Vil'danov A.A., Nazarov D.V., Zorin V.V., Syrkin A.M., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Org. Khimii. 1992. V. 62. N 6. P. 1436 (in Russian).
206. Злотский С.С., Ткаченко Т.К., Клявлин М.С., Раҳманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1992. Т. 28. № 6. С. 1301;  
**Zlotsky S.S., Tkachenko T.K., Klyavlin M.S., Rakhmankulov D.L.** // Zhurn. Org. Khimii. 1992. V. 28. N 6. P. 1301 (in Russian).
207. Клявлин М.С., Ткаченко Т.К., Сагалаева Л.П., Злотский С.С., Раҳманкулов Д.Л. // ХГС. 1991. №8. С. 1030;  
**Klyavlin M.S., Tkachenko T.K., Sagalaeva L.P., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.** // Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedineniy. 1991. N 8. P. 1030 (in Russian).
208. Сафиев О.Г., Назаров Д.В., Зорин В.В., Раҳманкулов Д.Л., Паушкин Я.М. // Докл. АН. 1990. Т. 310. № 4. С. 889;  
**Safiev O.G., Nazarov D.V., Zorin V.V., Rakhmankulov D.L., Paushkin Ya.M.** // Doklady Akademii nauk. 1990. V. 310. N 4. P. 889 (in Russian).

209. Клявлин М.С., Ткаченко Т.К., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1990. Т. 26. № 4. С. 886;  
*Klyavlin M.S., Tkachenko T.K., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.* // Zhurn. Org. Khimii. 1990. V. 26. N 4. P. 886 (in Russian).
210. Клявлин М.С., Ткаченко Т.К., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. Вып. 3. С. 23;  
*Klyavlin M.S., Tkachenko T.K., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.* // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1990. V. 33. N 3. P. 23 (in Russian).
211. Сафиев О.Г., Оразов О.Г., Зорин В.В., Рахманкулов Д.Л., Паушкин Я.М. // Докл. АН. 1989. Т. 308. № 1. С. 103;  
*Safiev O.G., Orazov O.G., Zorin V.V., Rakhmankulov D.L., Paushkin Ya.M.* // Doklady Akademii nauk. 1989. V. 308. N 1. P. 103 (in Russian).
212. Сафиев О.Г., Назаров Д.В., Зорин В.В., Рахманкулов Д.Л., Паушкин Я.М. // Докл. АН. 1988. Т. 302. № 3. С. 619;  
*Safiev O.G., Nazarov D.V., Zorin V.V., Rakhmankulov D.L., Paushkin Ya.M.* // Doklady Akademii nauk. 1988. V. 302. N 3. P. 619 (in Russian).
213. Сафиев О.Г., Назаров Д.В., Зорин В.В., Рахманкулов Д.Л. // ЖОХ. 1988. Т. 58. № 1. С. 235;  
*Safiev O.G., Nazarov D.V., Zorin V.V., Rakhmankulov D.L.* // Zhurn. Org. Khimii. 1988. V. 58. N 1. P. 235 (in Russian).
214. Сафиев О.Г., Назаров Д.В., Зорин В.В., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1988. Т. 24. № 8. С. 1790;  
*Safiev O.G., Nazarov D.V., Zorin V.V., Rakhmankulov D.L.* // Zhurn. Org. Khimii. 1988. V. 24. N 8. P. 1790 (in Russian).
215. Сапрыгина В.А., Клявлин М.С., Злотский С.С. // Баш. хим. ж. 1994. Т. 1. № 2. С. 21;  
*Saprygina V.A., Klyavlin M.S., Zlotsky S.S.* // Bashkirskiy khimicheskiy zhurnal. 1994. V. 1. N 2. P. 21 (in Russian).
216. Сапрыгина В.А., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖПХ. 1995. Т. 69. № 3. С. 515;  
*Saprygina V.A., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.* // Zhurn. Prikl. Khimii. 1995. V. 69. N 3. P. 515 (in Russian).
217. Рахманкулов А.И., Султанов Р.М., Злотский С.С., Докичев В.А. // Докл. АН. 1997. Т. 357. № 3. С 368;  
*Rakhmankulov A.I., Sultanov R.M., Zlotsky S.S., Dokichev V.A.* // Doklady Akademii nauk. 1997. V. 357. N 3. P. 368 (in Russian).
218. Султанова Р.М., Злотский С.С., Докичев В.А., Рахманкулов Д.Л. // Баш. хим. ж. 1997. Т. 4. № 1. С.78;  
*Sultanova R.M., Zlotsky S.S., Dokichev V.A., Rakhmankulov D.L.* // Bashkirskiy khimicheskiy zhurnal. 1997. V. 4. N 1. P.78 (in Russian).
219. Султанова Р.М., Каташова В.Р., Петров Д.А., Фатыхов А.Р., Злотский С.С., Докичев В.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 8. С. 828;  
*Sultanova R.M., Katashova V.R., Petrov D.A., Fatykhov A.R., Zlotsky S.S., Dokichev V.A.* // Izv. Akademii nauk. Seriya khimicheskaya. 2001. N 8. P. 828 (in Russian).
220. Петров Д.А., Султанова Р.М., Злотский С.С., Фатыхов А.Р., Докичев В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. Вып. 3. С. 3;  
*Petrov D.A., Sultanova R.M., Zlotsky S.S., Fatykhov A.R., Dokichev V.A.* // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2001. V. 44. N 3. P. 3 (in Russian).
221. Петров Д.А., Султанова Р.М., Злотский С.С., Фатыхов А.Р., Докичев В.А. // Докл. АН. 2002. Т. 396. №. 4. С. 521;
- Petrov D.A., Sultanova R.M., Zlotsky S.S., Fatykhov A.R., Dokichev V.A. // Doklady Akademii nauk. 2002. V. 396. N 4. P. 521 (in Russian).
222. Петров Д.А., Злотский С.С., Султанова Р.М., Докичев В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. Вып. 5. С. 130;  
*Petrov D.A., Zlotsky S.S., Sultanova R.M., Dokichev V.A.* // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2001. V. 44. N 5. P. 130 (in Russian).
223. Богомазова А.А., Михайлова Н.Н., Злотский С.С. Успехи химии гемм-дигалогенциклоопанов. Основные методы получения и превращения. Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH and Co. 2011. 89 с.;  
*Bogomazova A.A., Mikhaylova N.N., Zlotsky S.S.* Achievements of chemistry of gem-dihalogencyclopropanes. Main methods of receiving and transformation. Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH and Co. 2011. 89 p. (in Russian).
224. Шавшукова С.Ю., Злотский С.С. Использование микроволнового излучения в органическом синтезе. Основные реакции и методы воздействия. Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH and Co. 2011. 85 с.;  
*Shavshukova S.Yu., Zlotsky S.S.* Use of microwave radiation in organic synthesis. Main reactions and methods of influence. Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH and Co. 2011. 85 p. (in Russian).
225. Богомазова А.А., Михайлова Н.Н., Злотский С.С. Современная химия циклических ацеталей. Получение. Реакции. Свойства. Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH and Co. 2012. 87 с.;  
*Bogomazova A.A., Mikhaylova N.N., Zlotsky S.S.* The modern chemistry of cyclic acetals. Obtaining. Reactions. Properties. Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH and Co. 2012. 87 p. (in Russian).
226. Латыпова Д., Докичев В.А., Злотский С.С. Успехи химии диазосоединений. Методы получения. Реакции. Свойства. Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH and Co. 2012. 98 с.;  
*Latypova D., Dokichev V.A., Zlotsky S.S.* Achievements of chemistry of diazo compounds. Obtaining methods. Reactions. Properties. Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH and Co. 2012. 98 p. (in Russian).
227. Терегулова Г.Т., Рольник Л.З., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖПХ. 1990. Т. 63. № 6. С. 1383;  
*Teregulova G.T., Rol'nik L.Z., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L.* // Zhurn. Prikl. Khimii. 1990. V. 63. N 6. P. 1383 (in Russian).
228. Рахманкулов Д.Л., Злотский С.С., Рольник Л.З., Терегулова Г.Т., Раковский С.К. // Изв. хим. Болг. АН. 1989. Т. 22. № 3–4. С. 652;  
*Rakhmankulov D.L., Zlotsky S.S., Rol'nik L.Z., Teregulova G.T., Rakovski S.K.* // Izv. Khimii Bulgarskoiy Akademii nauk. 1989. V. 22. N 3 - 4. P. 652 (in Russian).
229. Терегулова Г.Т., Рольник Л.З., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л., Силищев Н.Н., Соколова Т. А., Хазипов Р.Х. // ЖПХ. 1989. Т. 62. № 7. С. 1620;  
*Teregulova G.T., Rol'nik L.Z., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L., Silishchev N.N., Sokolova T. A., Khazipov R.Kh.* // Zhurn. Prikl. Khimii. 1989. V. 62. N 7. P. 1620 (in Russian).
230. Рахманкулов Д.Л., Злотский С.С., Rol'nik L.Z., Teregulova G.T., Timpe H.J. // J. Prakt. Chem. 1989. V. 331. N 4. P. 697.
231. Рахманкулов Д.Л., Злотский С.С., Рольник Л.З. Получение, строение и реакции моногалоидметил- 1,3-

- диоксацикланов. В кн. «Межфазный катализ в химии 1,3-диоксацикланов». М.: Химия. 1993. С. 27;
- Rakhmankulov D.L., Zlotsky S.S., Rol'nik L.Z.** Obtaining, structure and reactions of monohaloidmethyl-1,3-dioxacyclanes. In the book "Interphase Catalysis in Chemistry of 1,3-dioxacyclanes". М.: Khimiya. 1993. Р. 27 (in Russian).
232. Курмаева Е.С., Чалова О.Б., Чистоедова Г.П., Лапука Л.Ф., Киладзе Т.К., Кантор Е.А., Раҳманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1985. Т. 21. № 1. С. 131;  
Kurmaeva E.S., Chalova O.B., Chistoedova G.P., Lapuka L.F., Kiladze T.K., Kantor E.A., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Org. Khimii. 1985. V. 21. N 1. P. 131 (in Russian).
233. Раҳманкулов Д.Л., Галкин Е.Г., Вырыпаев Е.М., Нуриева Р.Х., Сыркин А.М., Кантор Е.А. // ЖПХ. 1978. Т. 51. № 6. С. 1356;  
Rakhmankulov D.L., Galkin E.G., Vyuraev E.M., Nurieva R.Kh., Syrkin A.M., Kantor E.A. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1978. V. 51. N 6. P. 1356 (in Russian).
234. Раҳманкулов Д.Л., Нуриева Р.Х., Кантор Е.А., Белов П.С. // ЖПХ. 1977. Т. 50. № 1. С. 212;  
Rakhmankulov D.L., Nurieva R.Kh., Kantor E.A., Belov P.S. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1977. V. 50. N 1. P. 212 (in Russian).
235. Zlotsky S.S., Rol'nik L.Z., Khabibulin I.R., Rakhmankulov D.L., Timpe H.J. // J. Pract. Chem. 1991. V. 333. N 1. P. 139.
236. Хабибуллин И.Р., Рольник Л.З., Злотский С.С., Раҳманкулов Д.Л. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т. 32. Вып. 12. С. 31;  
Khabibullin I.R., Rol'nik L.Z., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1989. V. 32. N 12. P. 31 (in Russian).
237. Раҳманкулов Д.Л., Рольник Л.З., Злотский С.С. Межфазный катализ в химии 1,3-дioxанов. В кн.: «Прогресс химии кислородсодержащих гетероциклов». М.: Химия. 1992. С. 97;  
Rakhmankulov D.L., Rol'nik L.Z., Zlotsky S.S. Interphase catalysis in chemistry of 1,3 dioxanes. In the book "Progress of Chemistry of Oxygen-containing Heterocycles". M.: Khimiya. 1992. Р. 97 (in Russian).
238. Хабибуллин И.Р., Рольник Л.З., Злотский С.С., Раҳманкулов Д.Л. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. Вып. 3. С. 37;  
Khabibullin I.R., Rol'nik L.Z., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1992. V. 35. N 3. P. 37 (in Russian).
239. Бахтигареева Э.С., Рольник Л.З., Злотский С.С., Раҳманкулов Д.Л. // Баш. хим. ж. 1996. Т. 3. № 7. С. 30; Bakhtigareeva E.S., Rol'nik L.Z., Zlotskii S.S., Rakhmankulov D.L. // Bashkirskii khimicheskii zhurnal. 1996. V. 3. N 7. P. 30 (in Russian).
240. Бахтигареева Э.С., Рольник Л.З., Злотский С.С., Раҳманкулов Д.Л. // ЖПХ. 1997. Т. 70. № 7. С. 1150; Bakhtegareeva E.S., Rol'nik L.Z., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1997. V. 70. N 7. P. 1150 (in Russian).
241. Зорин В.В., Куквицкий Д.М., Злотский С.С., Тодрес З.В., Раҳманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1983. Т.19. № 2. С. 426;  
Zorin V.V., Kukovitskiy D.M., Zlotsky S.S., Todres Z.V., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Org. Khimii. 1983. V. 19. N 2. P. 426 (in Russian).
242. Тодрес З.В., Куквицкий Д.М., Зорин В.В., Злотский С.С., Раҳманкулов Д.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим.1981. № 7. С. 1577;
- Todres Z.V., Kukovitskiy D.M., Zorin V.V., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L. // Izv. Akademii nauk SSSR. Seriya khimicheskaya. 1981. N 7. P. 1577 (in Russian).
243. Куквицкий Д.М., Зорин В.В., Зелечонок Ю.Б., Злотский С.С., Раҳманкулов Д.Л. Тодрес З.В. // ЖОрХ. 1983. Т. 19. № 1. С. 145;  
Kukovitskiy D.M., Zorin V.V., Zelechonok Yu.B., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L. Todres Z.V. // Zhurn. Org. Khimii. 1983. V. 19. N 1. P. 145 (in Russian).
244. Галеева А.Г., Трифонова В.Н., Касаткина А.А., Зорин В.В., Раҳманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1993. Т. 29. № 6. С. 1228;  
Galeeva A.G., Trifonova V.N., Kasatkina A.A., Zorin V.V., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Org. Khimii. 1993. V. 29. N 6. P. 1228 (in Russian).
245. Раҳманкулов Д.Л., Зорин В.В., Злотский С.С. // ХГС. 1986. № 7. С. 867;  
Rakhmankulov D.L., Zorin V.V., Zlotsky S.S. // Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedineniy. 1986. N 7. P. 867 (in Russian).
246. Раҳманкулов Д.Л., Зорин В.В., Латыпова Ф.Н., Мусавиров Р.С., Сираева И.Н. Методы синтеза 1,3-дигетероаналогов циклоалканов. Уфа: Реактив. 1998. 254 с.;  
Rakhmankulov D.L., Zorin V.V., Latypova F.N., Musavirov R.S., Siraeva I.N. Methods of synthesis of 1,3-dihetero analogues of cycloalkanes. Ufa: Reaktiv. 1998. 254 p. (in Russian).
247. Зорин В.В., Куквицкий Д.М., Злотский С.С., Тодрес З.В., Раҳманкулов Д.Л. // ЖОХ. 1984. Т. 54. № 4. С. 828;  
Zorin V.V., Kukovitskiy D.M., Zlotsky S.S., Todres Z.V., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Org. Khimii. 1984. V. 54. N 4. P. 828 (in Russian).
248. Зорин В.В., Куквицкий Д.М., Злотский С.С., Тодрес З.В., Раҳманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1984. Т. 20. № 4. С. 864;  
Zorin V.V., Kukovitskiy D.M., Zlotsky S.S., Todres Z.V., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Org. Khimii. 1984. V. 20. N 4. P. 864 (in Russian).
249. Галеева А.Г., Зорин В.В., Трифонова В.Н., Касаткина А.А., Зорина Л.Н., Раҳманкулов Д.Л. // Баш. хим. ж. 1994. Т. 1. № 4. С. 17;  
Galeeva A.G., Zorin V.V., Trifonova V.N., Kasatkina A.A., Zorina L.N., Rakhmankulov D.L. // Bashkirskiy khimicheskii zhurnal. 1994. V. 1. N 4. P. 17 (in Russian).
250. Галеева А.Г., Зорин В.В., Макаева Р.М., Трифонова В.Н., Раҳманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1999. Т. 35. Вып. 5. С. 305–307;  
Galeeva A.G., Zorin V.V., Makaeva R.M., Trifonova V.N., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Org. Khimii. 1999. V. 35. N 5. P. 305–307 (in Russian).
251. Галеева А.Г., Макаева Р.М., Зорин В.В., Трифонова В.Н., Раҳманкулов Д.Л. // ЖОХ. 1998. Т. 68. № 2. С. 280;  
Galeeva A.G., Makaeva R.M., Zorin V.V., Trifonova V.N., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Org. Khimii. 1998. V. 68. N 2. P. 280 (in Russian).
252. Зорин В.В., Куквицкий Д.М., Лапука Л.Ф., Злотский С.С., Тодрес З.В., Раҳманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1983. Т. 19. № 8. С. 1753;  
Zorin V.V., Kukovitskiy D.M., Lapuka L.F., Zlotsky S.S., Todres Z.V., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Org. Khimii. 1983. V. 19. N 8. P. 1753 (in Russian).
253. Трифонова В.Н., Галеева А.Г., Зорин В.В., Раҳманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1995. Т. 31. № 11. С. 1728;

- Trifonova V.N., Galeeva A.G., Zorin V.V., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Org. Khimii. 1995. V. 31. N 11. P. 1728 (in Russian).
254. Зорин В.В., Трифонова В.Н., Куковицкий Д.М., Гермаш А.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1986. Т. 22. № 4. С. 888;  
Zorin V.V., Trifonova V.N., Kukovitskiy D.M., Germash A.V., Zlotsky S.S., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Org. Khimii. 1986. V. 22. N 4. P. 888 (in Russian).
255. Зорин В.В., Куковицкий Д.М., Злотский С.С., Тодрес З.В., Рахманкулов Д.Л. // ЖОХ. 1983. Т. 53. № 4. С. 906;  
Zorin V.V., Kukovitskiy D.M., Zlotsky S.S., Todres Z.V., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Org. Khimii. 1983. V. 53. N 4. P. 906 (in Russian).
256. Зорин В.В., Куковицкий Д.М., Тодрес З.В., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1985. Т. 21. № 2. С. 463;  
Zorin V.V., Kukovitskiy D.M., Todres Z.V., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Org. Khimii. 1985. V. 21. N 2. P. 463 (in Russian).
257. Зорин В.В., Трифонова В.Н., Куковицкий Д.М., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1986. Т. 22. № 7. С. 1566;
- Zorin V.V., Trifonova V.N., Kukovitskiy D.M., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Org. Khimii. 1986. V. 22. N 7. P. 1566 (in Russian).
258. Кириллов И.Т., Куковицкий Д.М., Зорин В.В., Плахтинский В.В., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1987. Т. 23. № 2. С. 444;  
Kirillov I.T., Kukovitskiy D.M., Zorin V.V., Plakhtinskii V.V., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Org. Khimii. 1987. V. 23. N 2. P. 444 (in Russian).
259. Кириллов И.Т., Куковицкий Д.М., Зорин В.В., Ка satкина А.А., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1987. Т. 23. № 3. С. 585;  
Kirillov I.T., Kukovitskiy D.M., Zorin V.V., Kasatkina A.A., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Org. Khimii. 1987. V. 23. N 3. P. 585 (in Russian).
260. Кириллов И.Т., Куковицкий Д.М., Зорин В.В., Ка satкина А.А., Рахманкулов Д.Л. // ЖОрХ. 1987. Т. 23. № 11. С. 2319;  
Kirillov I.T., Kukovitskiy D.M., Zorin V.V., Kasatkina A.A., Rakhmankulov D.L. // Zhurn. Org. Khimii. 1987. V. 23. N 11. P. 2319 (in Russian).

Кафедра общей и аналитической химии

**Е.Г. Сентюрин, И.В. Мекалина, М.К. Айзатулина, В.А. Богатов**

## **АКРИЛАТНЫЕ ВЫСОКОТЕПЛОСТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СТЕКЛА. ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ. ПЕРСПЕКТИВЫ**

(Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов)  
e-mail: glass627@viam.ru, admin@viam.ru

*Дан сравнительный анализ свойств фторакрилатных органических стекол и новых типов органических стекол редкосшитой структуры. Описаны достоинства органических стекол, получаемых с использованием метода ориентационной вытяжки.*

**Ключевые слова:** фторакрилатные органические стекла, эксплуатация, температура размягчения, рабочая температура, ударная вязкость, прочность при растяжении, сшивающие агенты

Уникальным достижением отечественной науки и промышленности было создание высокотеплостойких фторакрилатных органических стекол марок Э-2 и СО-200, не имеющих аналогов в мире, способных работать в конструкциях самолетов при температурах более 200 °C. Эти стекла позволили создать легкие, надежные, безопасные детали остекления и продолжают эксплуатироваться на самых высокоскоростных отечественных самолетах ОКБ «МиГ» одновременно с высокопрочными конструкциями из алюминиевых, титановых и стальных сплавов. При эксплуатации в деталях остекления при одностороннем аэродинамическом разогреве фторакрилатные оргстекла Э-2 и СО-200 выдерживают температуру до 230–250 °C. Детали остекления успешно эксплуатируются в течение 10, 15 и более лет [1-3].

Работы по созданию оргстекол Э-2 и СО-200, их производству и переработке проводились совместными усилиями творческих коллективов институтов и предприятий химической промышленности, Академии наук, Авиационной промышленности при ведущем участии ВИАМ. На примере работ по созданию высокотеплостойких деталей остекления авиационной техники из органических стекол видна характерная для ВИАМ система научной работы на всем пути создания материалов, начиная с исходных продуктов, получения основных материалов, технологии их переработки, совершенствования материалов и конструкций на их основе по результатам опытных летных испытаний и эксплуатации [4-6].

Сложность производства и высокая цена фторакрилатных оргстекол, на порядок выше цены серийных акрилатных стекол, в настоящее время вызвали необходимость изучения возможности их замены на частично сшитые акрилатные стекла. В результате совместных научных исследований ФГУП «НИИПолимеров им. Каргина» и ФГУП «ВИАМ» разработано модифицированное

термостабилизированное акрилатное оргстекло марки ВОС-2 [7, 8].

На основе результатов научных исследований, стендовых испытаний и опыта многолетней эксплуатации фторорганических оргстекол практически доказана возможность эксплуатации акрилатных стекол выше их температуры размягчения в деталях остекления при перепаде температур по толщине оргстекла. При максимальных режимах полета на внешней поверхности оргстекол температуры соответствуют температурам области высокоэластического состояния материала.

Температурные интервалы переходов фторорганических оргстекол марок Э-2 и СО-200 в различные состояния приведены в табл. 1 в сравнении с серийным полиметилметакрилатным оргстеклом СО-120А и новым сополимерным термостабилизированным оргстеклом редкосшитой структуры марки ВОС-2.

**Таблица 1**  
**Температурные интервалы переходов оргстекол в различные состояния**  
**Table 1. Temperature ranges of organic glasses transitions in various states**

Марка оргстекла	Температура, °C		
	размягчения	высокоэластического состояния	перехода из высокоэластического в вязкотекучее состояние
СО-120А	118-125	125-175	175
Э-2	180-185	185-250	250
СО-200	200-205	210-270	270
ВОС-2	150-155	180-260	260

Ряд основных показателей физико-механических свойств фторакрилатных органических стекол марок СО-200, Э-2, нового теплостойкого органического стекла ВОС-2, предназначенного для замены фторакрилатных стекол и серийного полиметилметакрилатного оргстекла СО-120А (для сравнения) приведены в табл. 2 [8, 9].

**Таблица 2**  
**Свойства оргстекол СО-120А, ВОС-2, СО-200 и Э-2**  
**Table 2. Properties of CO-120A, VOC-2, CO-200 and**  
**Э-2 organic glasses**

Показатель свойств	Марка оргстекла			
	СО-120А	ВОС-2	СО-200	Э-2
Прочность при растяжении, МПа	81	83	78	83
Удлинение при разрыве, %	4,0	5,7	6,0	3,8
Модуль упругости, Мпа при 20°C	3400	4200	2910	3400
Удельная ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	16,5	23	28	21

Несмотря на высокие показатели нового оргстекла ВОС-2, по ряду параметров приближающиеся к показателям фторакрилатных стекол, окончательное решение по их замене на самых высокоскоростных отечественных самолетах потребует широкого комплекса испытаний не только в лабораторных условиях, но и в эксплуатации на реальных объектах авиационной техники.

Решающим вкладом в повышение надежности и ресурса авиационных органических стекол является реализация результатов фундаментальных научных исследований по изучению возможности существенного изменения свойств термопластичных полимерных материалов методом физической модификации их молекулярной структуры путем ориентационной вытяжки в диапазоне температур высокоэластического состояния. В ВИАМе разработана технология модификации оргстекол способом молекулярной ориентации, и в настоящее время наибольшее применение в авиации нашли органические стекла в ориентированном состоянии марок АО-120 и АО-120А на основе исходного полиметилметакрилатного стекла линейного строения марки СО-120А с температурой размягчения 120 °C.

Ориентация органического стекла повышает его пластические свойства: ориентированное оргстекло менее чувствительно к концентраторам напряжений, обладает, в отличие от неориентированного оргстекла, локальным разрушением при динамических нагрузках.

Детали остекления на основе ориентированных стекол имеют существенное преимущество по сравнению с неориентированными по стабильности физико-механических свойств при возникновении на их поверхности в эксплуатации концентраторов напряжений в виде царапин и выколок, имеют в 2 и более раз выше ресурс по сравнению с неориентированными стеклами. Отечественная авиационная промышленность имеет уникальный опыт успешного, многолетнего при-

менения ориентированных стекол линейного строения на высокоскоростных самолетах с рабочей температурой на поверхности выше температуры размягчения до 130-140 °C [10-12].

На основе органического стекла ВОС-2 с использованием метода ориентационной вытяжки разработана технология производства стекла ВОС-2АО.

Оргстекла ВОС-2 и ВОС-2АО паспортизованы, полученные материалы имеют отечественный приоритет, подтвержденный четырьмя патентами РФ [13]. Разработана и оформлена нормативно-техническая документация на выпуск оргстекла и изготовление деталей остекления на их основе. На заводе отрасли изготовлена натурная деталь ОСФ (откидная часть фонаря) из ориентированного оргстекла ВОС-2АО [14].

Промышленное производство оргстекла ВОС-2 освоено на опытном заводе ФГУП «НИИ полимеров», выпуск ориентированного оргстекла ВОС-2АО на предприятии ООО «Рошибус», что позволяет получать оргстекла требуемых промышленных номиналов и габаритов [15, 16].

В настоящее время принимаются все необходимые меры для обеспечения перспективных объектов авиационной промышленности надежными высокачественными материалами остекления, при этом необходимо учитывать особенности эксплуатации высокотеплостойких авиационных фторполимерных материалов остекления. У деталей остекления, эксплуатировавшихся при высокотемпературных режимах, в течение многих лет на поверхности не возникало характерных для оргстекол дефектов в виде микротрецин «серебра», а в процессе эксплуатации при аэродинамических нагревах ниже температуры стеклования за незначительное время эксплуатации могли возникнуть массовые очаги «серебра». Это явление объясняется тем, что при незначительном разогреве фторакрилатных оргстекол в деталях остекления не происходит релаксации внутренних напряжений, которые и вызывают появление микротрецин «серебра» [17-20].

Многолетний опыт эксплуатации фторакрилатных стекол в деталях остекления самых высокоскоростных отечественных самолетов необходимо учитывать при конструкторских и материаловедческих разработках, выборе новых материалов остекления, технологии их переработки и установлении допускаемых температурно-временных режимов эксплуатации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сентюрин Е.Г., Куклина Л.С., Тригуб Т.С., Пашкова Т.В. // Авиац. пром-ть. 1984. № 5. С. 56–58;

- Sentyurin E.G., Kuklina L.S., Trigub T.S., Pashkova T.V.** // Aviatsionnaya promyshlennost. 1984. N 5. P. 56-58 (in Russian).
2. **Мекалина И.В., Сентюрин Е.Г., Тригуб Т.С., Айзатулина М.К.** // Пласт. массы. 2013. № 3. С. 63–64;
  3. **Петров А.А., Климова С.Ф., Мекалина И.В., Сентюрин Е.Г., Богатов В.А.** // Усп. в химии и хим. технологии. 2012. Т. XXVI. № 4 (133). С. 70–72;
  4. **Kablov E.N.** // Aviaц. матер. и технологии. 2012. № S. C. 7–17;  
**Kablov E.N.** // Aviationsnye materially i tekhnologii. 2012. N S. P. 7-17 (in Russian).
  5. **Каблов Е.Н.** // Металлы Евразии. 2012. № 3. С. 10–15;  
**Kablov E.N.** // Metally Evrazii. 2012. N 3. P. 10-15 (in Russian).
  6. **Каблов Е.Н.** Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. № 3. С. 2–14;  
**Kablov E.N.** All materials. Encyclopedic handbook. 2008. N 3. P. 2-14 (in Russian).
  7. **Мекалина И.В., Богатов В.А., Тригуб Т.С., Сентюрин Е.Г.** // Труды ВИАМ. 2013. № 11. Ст. 04 (viam-works.ru);  
**Mekalina I.V., Bogatov V.A., Trigub T.S., Sentyurin E.G.** // Trudy VIAM. 2013. N 11. St. 04 (viam-works.ru) (in Russian).
  8. **Горелов Ю.П., Мекалина И.В., Тригуб Т.С.** // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева). 2010. Т. LIV. № 1. С. 79–84;  
**Gorelov Yu.P., Mekalina I.V., Trigub T.S.** // Ross. Khim. Zhurn. 2010. V. LIV. N 1. P. 79-84 (in Russian).
  9. **Мекалина И.В., Сентюрин Е.Г., Богатов В.А.** // Вопр. оборон. техники. Сер. 15. 2009. № 3–4. С. 33–39;  
**Mekalina I.V., Sentyurin E.G., Bogatov V.A.** // Voprosy oboronnoiy tekhniki. Ser. 15. 2009. N 3-4. P. 33-39 (in Russian).
  10. **Марек О., Томка М.** Акриловые полимеры. М.-Л.: Химия. 1966. С. 110-118;  
**Marek O., Tomka M.** Acrylic polymers. M.-L.: Khimiya. 1966. P. 110-118 (in Russian).
  11. **Гудимов М.М.** // Труды РИИГА. 1971. Вып. 177. С. 9–17;  
**Gudimov M.M.** // Trudy RIIGA. 1971. N 177. P. 9-17 (in Russian).
  12. **Гудимов М.М., Перов Б.В.** Органическое стекло. М.: Химия. 1981. С. 7–81;  
**Gudimov M.M., Perov B.V.** Organic glass. M.: Khimiya. 1981. P. 7-81 (in Russian).
  13. **Сентюрин Е.Г., Мекалина И.В., Тригуб Т.С., Климова С.Ф.** Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 2. С. 2–4;  
**Sentyurin E.G., Mekalina I.V., Trigub T.S., Klimova S.F.** All materials. Encyclopedic handbook. 2012. N 2. P. 2-4 (in Russian).
  14. **Петров А.А., Мекалина И.В., Сентюрин Е.Г., Богатов В.А.** // Авиац. матер. и технологии. 2013. № 2. С. 32–34;  
**Petrov A.A., Mekalina I.V., Sentyurin E.G., Bogatov V.A.** // Aviationsnye materially i tekhnologii. 2013. N 2. P. 32-34 (in Russian).
  15. **Мекалина И.В., Тригуб Т.С., Богатов В.А., Сентюрин Е.Г.** // Авиац. матер. и технологии. 2010. № 3. С. 14–19;  
**Mekalina I.V., Trigub T.S., Bogatov V.A., Sentyurin E.G.** // Aviationsnye materially i tekhnologii. 2010. N 3. P. 14-19 (in Russian).
  16. **Мекалина И.В., Сентюрин Е.Г., Климова С.Ф., Богатов В.А.** // Авиац. матер. и технологии. 2012. № 4. С. 45–48;  
**Mekalina I.V., Sentyurine E.G., Klimov S.F., Bogatov A.V.** // Aviationsnye materially i tekhnologii. 2012. N 4. P. 45-48 (in Russian).
  17. **Богатов В.А., Тригуб Т.С., Мекалина И.В., Айзатулина М.К.** // Авиац. матер. и технологии. 2010. № 1. С. 21–26;  
**Bogatov V.A., Trigub T.S., Mekalina I.V., Aiyzatulina M.K.** // Aviationsnye materially i tekhnologii. 2010. N 1. P. 21-26 (in Russian).
  18. **Ерасов В.С., Нужный Г.А., Гривевич А.В., Терехин А.Л.** // Труды ВИАМ. 2013. № 11. Ст. 01 (viam-works.ru);  
**Erasov V.S., Nuzhnyiy G.A., Grinevich A.V., Terekhin A.L.** // Trudy VIAM. 2013. N 11. St. 01 (viam-works.ru) (in Russian).
  19. **Мекалина И.В., Тригуб Т.С., Петров А.А., Богатов В.А.** // Пластические массы. 2013. № 10. С. 58–60;  
**Mekalina I.V., Trigub T.S., Petrov A.A., Bogatov V.A.** // Plastichekie massy. 2013. N 10. P. 58-60 (in Russian).
  20. **Мекалина И.В., Сентюрин Е.Г., Тригуб Т.С., Айзатулина М.К.** Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 4. С. 30–33;  
**Mekalina I. V., Sentyurin E. G., Trigub T. S., Aiyzatulina M. K.** All materials. Encyclopedic handbook. 2012. N 4. P. 30-33 (in Russian).

УДК 543.632.462

А.Н. Чеботарев, Е.В. Рабошвиль, И.С. Ефимова

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ  
И ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 4-СУЛЬФО-  
2(4'-СУЛЬФОНАФТАЛИН-1'-АЗО)НАФТОЛА-1**

(Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова)  
e-mail: alexch@ukr.net

*Предложена новая аналитическая форма для спектрофотометрического определения селена в виде Se(VI) в пищевых продуктах и фармацевтических препаратах, основанная на редокс-взаимодействии Se(VI) с азокрасителем 4-сульфо-2(4'-сульфонаталин-1'-азо)нафтолов-1. Методика отличается простотой исполнения, экспрессностью, воспроизводимостью и высокой селективностью. Основные элементы, отвечающие за макро- и микросостав анализируемых объектов, не мешают определению селена.*

**Ключевые слова:** селен, кармоазин, редокс-взаимодействие, спектрофотометрия

В последние десятилетия селен и его соединения широко используются в медицине и фармацевтике, сельском хозяйстве в качестве биодобавки, что обусловлено их значительной биологической активностью. В природных объектах селен содержится как в органических (метилированные соединения, сelenоаминоислоты, селенопротеины и их производные), так и в неорганических ( $\text{Se}$ ,  $\text{HSeO}_3^-$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$  и  $\text{SeO}_4^{2-}$ ) формах. Токсико-санитарные свойства селена отличаются узким интервалом оптимальных концентраций для живых организмов, ниже которых возникает нехватка селена для нормального обмена веществ, а выше – он проявляет свойства канцерогена [1].

Основными источниками поступления селена в организм человека являются пищевые продукты: орех бразильский, кальмары, гриб белый (сущеный), кокос (мякоть), фисташки, сало (свиное), чеснок и др., а также лекарственные травы (астрагал кистевидный, эхинацея, корневища валерианы, цветы пижмы и пр.) и фармацевтические препараты (Селен-Актив, Сульсена, различные витаминные комплексы). Принимая во внимание вышеизложенное, очевидно, что контроль содержания селена в объектах окружающей среды, пищевых продуктах, биодобавках и фармацевтических препаратах является актуальной проблемой современной аналитической химии.

В настоящее время для определения селена в реальных объектах широко используются

следующие методы (с пределами обнаружения, мкг/мл): атомно-абсорбционная спектроскопия ( $n \cdot 10^{-3}$  –  $n \cdot 10^{-6}$ ), высокоэффективная жидкостная хроматография ( $n \cdot 10^{-3}$  –  $n \cdot 10^{-6}$ ), инверсионная вольтамперометрия ( $n \cdot 10^{-4}$  –  $n \cdot 10^{-5}$ ), флуоресцентный ( $n \cdot 10^{-4}$  –  $n \cdot 10^{-5}$ ) и фотометрический ( $n \cdot 10^{-3}$  –  $n \cdot 10^{-4}$ ) методы [2]. Несмотря на разнообразие указанных методов анализа, в повседневной практике аналитических лабораторий наиболее востребованным является спектрофотометрический (СФ) метод. Следует отметить, что при определении селена в его наиболее распространенной аналитически активной форме – Se(IV), часто используются органические реагенты (ОР) различных классов [3, 4]. Недостатком предлагаемых ОР является малая селективность при анализе объектов сложного химического состава. Как правило, необходимо маскирование сопутствующих ионов или предварительное отделение селена от соответствующих макрокомпонентов. В то же время в литературе мало и противоречиво описаны реакции комплексообразования Se(VI) с лигандами различной природы [5, 6]. При этом современные СФ методики определения селена в различных объектах предусматривают ряд стадий: растворение анализируемой пробы; восстановление Se(VI) до Se(IV); получение его аналитической формы с подходящим ОР; измерение величины аналитического сигнала. При необходимости получения информации о концентрации Se(VI) проводится рас-

чет разности между общим содержанием селена и концентрацией Se(IV) [7, 8]. Введение в анализируемую пробу большого количества компонентов, проведение дополнительных стадий анализа и математических расчетов, а также значительные временные затраты являются существенными недостатками непрямого способа определения Se(VI). Поэтому поиск новых аналитических реагентов на Se(VI), позволяющих повысить эффективность его прямого СФ определения в объектах различного природного происхождения представляется актуальной задачей аналитической химии.

Ранее нами установлено, что одним из факторов, который обусловливает высокую селективность реакции, является стадия взаимного окисления-восстановления между ионом металла и реагентом. Примером высокоселективных редокс-реакций может служить взаимодействие азораагента 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)-нафтола-1 (кармоазин – КАН) с металлами в их высших степенях окисления, имеющими достаточно высокие значения окислительно-восстановительного потенциала (**ОВП**) своих редокс-пар, такими как Mn(VII), Cr(VI), Se(VI), V(V), Ce(IV), Hg(II) [9]. Нами в работе [10] изучено комплексообразование КАН с Se(VI) и показано, что полученное комплексное соединение (**КС**) состава 1:4 может быть использовано в качестве новой аналитической формы для прямого СФ определения селена.

Цель данного исследования состоит в разработке высокоселективных простых, надежных и достаточно чувствительных СФ методик определения селена в виде Se(VI) в продуктах питания растительного происхождения, лекарственных травах и фармацевтических препаратах с использованием КАН.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные растворы Se(VI) готовили растворением точных навесок  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  «х.ч.» в дистиллированной воде, подкисленной  $\text{HNO}_3$  (конц.) (рН 2). Серию рабочих растворов для построения градиуровочного графика готовили последовательным разбавлением исходного. Раствор КАН с концентрацией  $1 \cdot 10^{-2}$  моль· $\text{dm}^{-3}$  готовили растворением точной навески сухого реагента «х.ч.» в дистиллированной воде.

В качестве объектов анализа на содержание селена выбраны пищевые продукты – орех бразильский, гриб белый (сухая масса), мякоть кокоса (стружка); лекарственные травы – пижма (цветки), корневища валерианы; фармпрепарат – поливитамины VITRUM Century.

Оптимальную кислотность среды реакции комплексообразования Se(VI) с КАН создавали с помощью  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а pH растворов контролировали на предварительно откалиброванном иономере И-130.2М со стеклянным электродом ЭСЛ-43-07 в паре с хлоридсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1М3. Оптическую плотность градиуровочных растворов КС и растворов анализов, полученных после соответствующей пробоподготовки указанных выше объектов анализа, измеряли на спектрофотометре СФ-56 (ОКБ «ЛОМО-Спектр», С.-Петербург, РФ) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см.

#### Построение градиуровочного графика.

Для построения градиуровочного графика в термостойкие стаканы емкостью 50 мл вносили: заданные объемы стандартного раствора Se(VI), подкисленные  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до pH - 0,5; определенные количества раствора КАН согласно стехиометрическому составу КС; корректировали значения кислотности среды реакционных растворов и помещали в микроволновую печь (частота излучения 2450 МГц) на 9 мин. После охлаждения растворы переносили в мерные колбы на 50 мл, вводили 25 об.% этанола для стабилизации полученного КС, доводили объем до метки дистиллированной водой. Оптическую плотность растворов регистрировали в диапазоне длин волн  $\lambda = 250 \div 700$  нм по отношению к стандартному раствору КАН.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании проведенных спектрофотометрических исследований зарегистрированы электронные спектры светопоглощения растворов КАН и его КС с селеном в водно-этанольной среде (рис. 1).

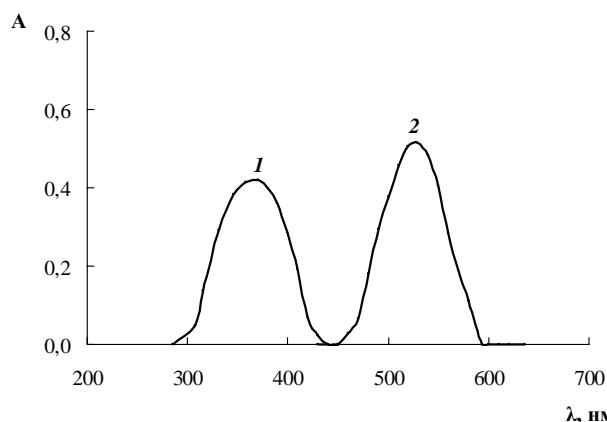


Рис. 1. Электронные спектры светопоглощения растворов КС (1) и КАН (2).  $C_{\text{Se(VI)}} = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/дм $^3$ ,  $C_{\text{CAN}} = 4 \cdot 10^{-5}$  моль/дм $^3$   
Fig. 1. Electronic absorption spectra of solutions of CC (1) and CAN (2).  $C_{\text{Se(VI)}} = 1 \cdot 10^{-5}$  mol/dm $^3$ ,  $C_{\text{CAN}} = 4 \cdot 10^{-5}$  mol/dm $^3$

Как видно на рис. 1, КС характеризуется наличием полосы поглощения средней интенсивности в ближней УФ-области с максимумом при 370 нм (кр. 1), относительно более интенсивной полосы в видимой области спектра исходного КАН при 530 нм (кр. 2).

Анализ основной аналитической зависимости (рис. 2) свидетельствует, что в заданных условиях градуировочный график линеен в диапазоне концентраций  $1,58\div12,64$  мкг/мл с молярным коэффициентом светопоглощения  $\varepsilon_{370}=1,0\cdot10^4$ .

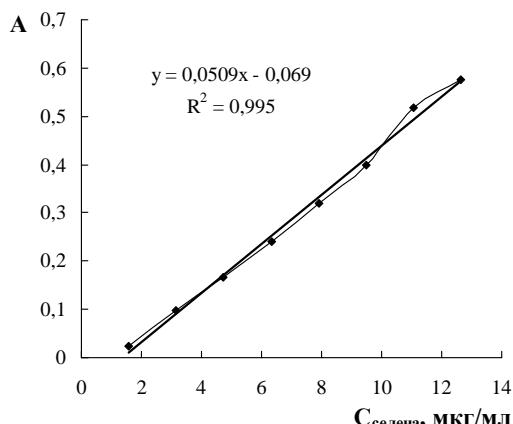


Рис. 2. Зависимость интенсивности светопоглощения в системе Se(VI)-КАН от концентрации селена

Fig. 2. The intensity of light absorbance in the Se(VI)-CAN vs selenite concentration

Таблица 1

Кратные отношения присутствующих ионов не мешающие определению селена (n=3)

Table 1. Multiple ratios of presenting ions which are not interfere with the determination of selenium (n = 3)

Введенный ион	Кратное отношение C <sub>Se</sub> : C <sub>иона</sub>	Найдено Se(VI), мкг/мл
Se <sup>6+</sup>	-	7,90
Na <sup>+</sup>	1000	7,86
K <sup>+</sup>	1000	7,86
Mg <sup>2+</sup>	1000	7,89
Ca <sup>2+</sup>	200	7,92
Zn <sup>2+</sup>	100	7,85
Fe <sup>3+</sup>	100	7,88
Mn <sup>2+</sup>	2500	7,86
Al <sup>3+</sup>	150	7,87
Cd <sup>2+</sup>	100	7,86
Ni <sup>2+</sup>	1500	7,91
Cu <sup>2+</sup>	100	7,84
Co <sup>2+</sup>	2000	7,87
Cr <sup>3+</sup>	10	7,82
Ti <sup>4+</sup>	100	7,85
Ce <sup>4+</sup>	50	7,84
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1000	7,89
F <sup>-</sup>	2000	7,90
Cl <sup>-</sup>	1000	7,92
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	15	7,81
MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2000	7,90
WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2000	7,90

В связи с высокой вероятностью присутствия в аналитах исследуемых объектов как матричных макрокомпонентов, так и сопутствующих микрокомпонентов, рассматривали их влияние на результаты спектрофотометрического определения селена. В качестве стандартной добавки из градуировочной зависимости выбрана концентрация селена 7,90 мкг/мл, что соответствует оптической плотности 0,32. Установлено, что в указанных ниже соотношениях определению селена с КАН не мешают следующие ионы (табл. 1).

Как видно из табл. 1, введение в реакционную систему указанного избытка различных ионов, сопутствующих селену в реальных объектах, не влияет на его определение.

Известно, что время, затрачиваемое на определение целевого элемента в объектах различного природного происхождения, лимитируется процедурой их предварительного преобразования в аналит. Ниже приведены методики пробоподготовки указанных выше анализируемых объектов, модифицированные с учетом природы и химического состава их макроосновы.

**Методика пробоподготовки.** Пробоподготовку исследуемых объектов проводили мокрым озолением с использованием концентрированных кислот, согласно рекомендациям [11]. Предварительно высушеннную измельченную навеску переносили в колбу Кельдаля с грушевидной пробкой, последовательно вносили определенные количества концентрированных кислот HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HClO<sub>4</sub>; полученную смесь упаривали и охлаждали. Стеклянные кипятильники и тщательная регулировка температуры (не более 105 °C) препятствовали улетучиванию соединений селена. Для удаления избытка кислот в колбу небольшими порциями вносили дистиллированную воду, кипятили до исчезновения белых паров. Полученный истинный раствор переносили в мерную колбу, доводили до постоянного объема дистиллированной водой и проводили количественное определение содержания селена по нижеприведенной методике.

В случае физико-химического преобразования образца ореха бразильского, после измельчения пробы следовала стадия экстракции жиров диэтиловым эфиром. В процессе пробоподготовки кокосовой стружки и цветков пижмы, после удаления избытка кислот, раствор упаривали, охлаждали, переносили в делительную воронку, вносили диэтиловый эфир и экстрагировали выделившиеся жиры. Процедуру экстракции повторяли до полного извлечения жиров. На основании проведенных исследований разработана СФ методика определения общего содержание селена в виде селена (VI).

## Методика количественных измерений.

В химический стакан вносили раствор соответствующего аналита, полученного как указано выше, подкисляли 3 М  $H_2SO_4$  (рН 0,5), вводили раствор КАН. Полученные реакционные растворы подвергали воздействию микроволнового излучения, охлаждали, переносили в мерную колбу, добавляли этанол, разбавляли до метки дистиллированной водой. Оптическую плотность измеряли при  $\lambda = 370$  нм по отношению к раствору КАН, а концентрацию селена в анализируемых образцах определяли по градиуровочному графику.

Результаты определения селена (VI) и его среднестатистическое содержание в соответствующих материалах представлены в табл. 2. Правильность определения селена проверяли методом стандартных добавок, а также в качестве объекта, содержащего известное (стандартное) содержание селена (20 мкг/табл.), использовали поливитамины VITRUM Century (Регистр. свидет. МОЗ Украины № П.02.03/0598).

Таблица 2

Результаты определения селена в анализируемых объектах ( $n=3$ ,  $P=0,95$ )

Table 2. The results of selenium determination in samples under study ( $n = 3$ ,  $P = 0.95$ )

Образец (содержание Se, мкг/100 г)	Найдено Se, мкг/100 г	$S_r$ , %
Орех бразильский (1300–2000)	1405,5±0,4*	7,10
	1413,3±0,5**	2,80
Гриб белый (сухая масса) (50–140)	131,6±0,3*	5,10
	134,6±0,2**	1,90
Мякоть кокоса (стружка) (10–16)	14,5±0,3*	5,70
	14,2±0,2**	2,30
Пижма (цветки) (6–8,5)	7,3±0,2*	2,70
	6,8±0,4**	3,50
Валериана (корневища) (2,89)	2,62±0,01*	1,74
	2,73±0,01**	1,57
Поливитамины VITRUM (20 мкг/1 табл)	18,2±0,2*	2,85
	20,1±0,2**	3,13

Примечание: \* найдено по градиуровочному графику,

\*\* найдено по методу стандартных добавок

Notes: \* was found by the calibration curve, \*\* was found by the method of standard additions

Как видно из табл. 2 результаты, полученные по градиуровочному графику и методу стандартных добавок, коррелируют между собой и входят в диапазон реальных содержаний селена в исследуемых объектах, что свидетельствует о правильности полученных результатов. Подтверждением этого служат и результаты определения селена в поливитаминном комплексе VITRUM Century со стандартным содержанием элемента.

Химический факультет,  
кафедра аналитической химии

## ВЫВОДЫ

На основе комплексного соединения селена с карбоазином предложена новая аналитическая форма его спектрофотометрического определения в некоторых продуктах питания растительного происхождения, лекарственных травах и фармацевтических препаратах. Показано, что определению селена не мешают ионы, формирующие макро- и микросостав анализируемых объектов. Данная спектрофотометрическая методика, отличающаяся простотой, высокой селективностью и надежностью исполнения, приемлема для исследуемых объектов анализа со следующими химико-аналитическими характеристиками: высокая контрастность ( $\Delta\lambda = 160$  нм), молярный коэффициент светопоглощения ( $\varepsilon_{370}=1,0 \cdot 10^4$ ), который не меняется в течение длительного времени (более недели) и широкий диапазон определения концентраций (1,58÷12,64 мкг/мл).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Тутельян В.А., Князев В.А., Хотимченко С.А., Голубкина Н.А., Кушлинский Н.Е., Соколов Я.А. Селен в организме человека: метаболизм, антиоксидантные свойства, роль в канцерогенезе. М.: РАМН. 2002. 224 с.; Tutelyan V.A., Knyazhev V.A., Khotimchenko S.A., Golubkina N.A., Kushlinskiy N.E., Sokolov Ya.A. Selenium in humans: metabolism, antioxidant properties, role in carcinogenesis. M.: RAMN. 2002. 224 p. (in Russian).
2. Линник С.Л., Запорожец О.А. // Методы и объекты хим. анализа. 2008. Т. 3. № 1. С. 22-49; Linnik S.L., Zaporozhets O.A. // Metody i Ob'ekty Khim. Analiza. 2008. V. 3. N 1. P. 22-49 (in Russian).
3. Kartal S., Oymak, T., Tokahoğlu Ş. // J. Anal. Chem. 2010. V. 65. N 12. P. 1250-1256;
4. Deepa K., Lingappa Y. // Der Pharma Chemia. 2014. V. 6. N 1. P. 52-60.
5. El-Shahawi M.S., El-Sonbati M.A. // Talanta. 2005. V. 67. N 4. P. 806-815.
6. Saygi K.O., Melek E., Tuzen M., Soylak M. // Talanta. 2007. V. 71. N 3. P. 1375-1381.
7. Ahmed M.J., Stalikas C.D., Veltsistas P.G., Tzouwara-Karayannī S.M. Karayannīs M.I. // Analyst. 1997. V. 122. N 3. P. 221-226.
8. Nakano S., Yoshii M., Kawashima T. // Talanta. 2004. V. 64. N 5. P. 1266-1272.
9. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Качан С.В. // Вестн. ОНУ. Химия. 2009. Т. 14. Вып. 11-12. С. 23-47; Chebotaryov A.N., Efimova I.S., Kachan S.V. // Vestn. ONU. Khimiya. 2009. V. 14. N 11-12. P. 23-47. (in Russian).
10. Чеботарев А.Н., Рабошвиль Е.В., Ефимова И.С. // Укр. хим. журн. 2013. Т. 79. № 8. С. 85-90; Chebotaryov A.N., Raboshvil E.V., Efimova I.S. // Ukr. Khim. Zhurn. 2013. V. 79. N 8. P. 85-90. (in Russian).
11. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия. 1984. 432 с.; Bok R. Decomposition methods in analytical chemistry. M.: Khimiya. 1984. 432 p. (in Russian).

**В.К. Абросимов, Ю.А. Жабанов, А.В. Краснов, Е.В. Иванов**

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА МЕТИЛ-N-ЗАМЕЩЕННЫХ ХИРАЛЬНЫХ  
ГЛИКОЛЬУРИЛОВ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ DFT-РАСЧЕТОВ**

(Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,  
Ивановский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: evi@isc-ras.ru

*С использованием высокоуровневого метода теории функционала плотности (DFT) определены структурные параметры молекул хиральных (с соотношением энантиомеров 1:1 в рацемате) 2-монометил-, 2,6-диметил- и 2,4,6-триметилгликольурилов. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии оценены температура и молярная теплота плавления каждого из перечисленных кристаллических соединений.*

**Ключевые слова:** метил-N-замещенный гликольурил, структурные параметры молекулы, температура плавления, теплота плавления

Известно, что некоторые представители алкилзамещенных производных мочевины обладают выраженной физиологической или биологической активностью. Среди них особое место занимают циклические производные мочевины – гликольурилы (бициклические бисмочевины октанового ряда) или 2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]-октан-3,7-дионы (рис. 1). Они служат основой (прекурсорами) для создания перспективных лекарственных средств [1-4]. Однако молекулярный механизм действия гликольурилов на организм до настоящего времени

остается невыясненным. Установление причин фармакологической активности гликольурил-производных затруднено недостаточным объемом надежных данных о структуре их молекул, а также о термодинамических свойствах этих соединений в кристаллическом состоянии. Отсутствие сведений такого рода, в частности, не позволяет детализировать и картину процесса растворения алкил-N-замещенных гликольурилов с выявлением особенностей сольватации фармакофорных (гидрофобных и протонодонорных/акцепторных) центров их молекул.

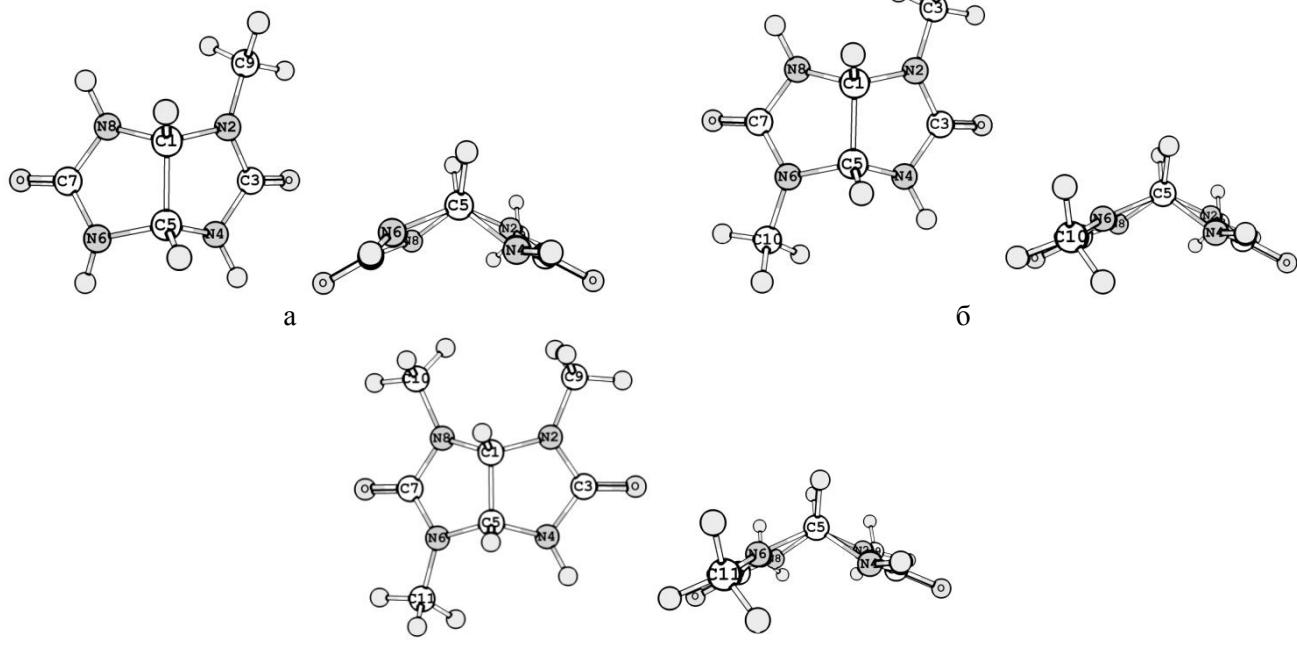


Рис. 1. Молекулярные структуры 2-монометилгликольурила (а), 2,6-диметилгликольурила (б) и 2,4,6-триметилгликольурила (в) с обозначениями позиций атомов азота и углерода. Проекции – перпендикулярно (вид слева) и параллельно (вид справа) плоскости бицикла [5]

Fig. 1. Molecular structures of 2-monomethylglycoluril (a), 2,6-dimethylglycoluril (b), and 2,4,6-trimethylglycoluril (c) where the atom positions for nitrogen and carbon are marked. The depicted projections are perpendicular (view from the left) and parallel (view from the right) to the bicyclic plane [5]

В предыдущем сообщении [5] мы рассмотрели результаты квантовохимических расчетов структуры молекулы 2,4,6,8-тетраметилгликольурила или *мебикара* – хорошо известного кардио- и психотропного препарата [1, 2, 4]. В этой связи весьма интересным представляется изучение «последствий», обусловленных пошаговым введением  $\text{CH}_3$ -группы на позиции атомов водорода в  $>\text{N}-\text{H}$ -положениях гетероциклической молекулы гликольурила. Важным здесь является то обстоятельство, что соединения, метилированные соответственно в  $>\text{N}(2)-$ ,  $>\text{N}(2,6)$ - и  $>\text{N}(2,4,6)$ -положениях, хиральны по стереохимической конфигурации, то есть находятся в форме рацематов, которые способны разделяться на (*R/S*)-энантиомеры, различающиеся как по биологической, так и по фармакологической активности. Вместе с тем, ввиду проблематичности такого разделения и получения надежных сведений по оптической активности и термодинамическим свойствам энантиомерных форм рассматриваемых гликольурилов [6, 7], изучение последних представляется отдельной задачей, не входящей в цели данной работы.

В этом сообщении приводятся результаты квантовохимических расчетов структурных параметров молекул 2-монометилгликольурила (2-ММГУ), 2,6-диметилгликольурила (2,6-ДМГУ) и 2,4,6-триметилгликольурила (2,4,6-ТМГУ), а также экспериментального исследования процесса плавления указанных метил-*N*-замещенных производных (рис. 1а-в) с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии.

Синтез перечисленных выше гликольурилов (с соотношением энантиомеров 1:1) осуществлялся по методикам [1, 6-9], основанным на циклоконденсации мочевин (метилзамещенных в соответствующих положениях у атома азота амино-группы) с глиоксалем или с 4,5-дигидроксиimidазолидин-2-онами. Продукты синтеза были дополнительно очищены перекристаллизацией из абсолютированного этанола с последующей отмыvkой в диэтиловом эфире. Идентификация осущенных под вакуумом образцов проводилась путем сравнения их  $^1\text{H}$  ЯМР-спектров с таковыми для соответствующих «аутентичных» образцов по имеющимся в литературе [1, 6, 8] данным. Измерения химсдвигов, проведенные при  $T \approx 300$  К на ЯМР-спектрометре Bruker AM 300 в  $\text{DMSO}-d_6$  (относительно ТМС в качестве внутреннего стандарта), обнаружили хорошее соответствие наших данных литературным.

Термический анализ образцов исследуемых гликольурилов выполнен с помощью универсального дифференциального сканирующего ка-

лориметра DSC 204 F1 *Phoenix* (Netzsch-Gerätebau GmbH, Germany). Обработка ДСК-кривых позволила определить температуру плавления,  $T_{\text{fus}}$ , и молярную энталпию этого процесса,  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ_m$ , для каждого из сравниваемых соединений. Полученные результаты приведены в табл. 1, наряду со значениями  $T_{\text{fus}}$ , найденными в работах других авторов. В таблицу включены также данные по  $T_{\text{fus}}$  и  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ_m(T_{\text{fus}})$  для незамещенного гликольурила (ГУ) и мебикара.

**Таблица 1**

Температуры плавления,  $T_{\text{fus}}$ , и молярные энталпии плавления,  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ_m$ , исследованных гликольурилов

*Table 1. Temperatures of fusion,  $T_{\text{fus}}$ , and molar enthalpies of fusion,  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ_m$ , for the glycolurils under studied*

Соединение	Молярная масса, $\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$	$T_{\text{fus}}$ , К	$\Delta_{\text{fus}}H^\circ_m$ , $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
ГУ	142,1174	570,92 570 [9] 573 [10]	17,05
2-ММГУ	156,1443	534,75 533 [9] 534 [11]	34,07
2,6-ДМГУ	170,1712	550,15 542 [1]	24,44
2,4,6-ТМГУ	184,1980	365,74 400 [6]	20,10
Мебикар	198,2249	507,33 [5] 499 [10]	36,37 [5]

Содержащиеся в табл. 1 результаты указывают на достаточно хорошее согласие между нашими данными и сведениями, опубликованными другими авторами, пожалуй, за исключением значения  $T_{\text{fus}}$  для 2,4,6-ТМГУ. Отметим, что в ряду хиральных метилпроизводных прослеживается тенденция к уменьшению  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ_m$  при возрастании количества метильных групп на замещаемых  $>\text{N}(2,4,6)$ -позициях молекулы гликольурила. С ростом числа  $>\text{N}-\text{CH}_3$  группировок (при переходе от 2-ММГУ к 2,6-ДМГУ и далее к 2,4,6-ТМГУ) эта тенденция становится менее выраженной. Очевидно, что указанные закономерности изменения  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ_m$  непосредственно связаны с изменениями характера межмолекулярных взаимодействий в молекулярной упаковке метил-*N*-замещенного гликольурила. В соответствии с результатами [1, 12, 13], карбонильный кислород и все протоны рассматриваемого гетероцикла (включая «мостиковые» группы  $\text{CH}$ ) как в кристалле, так и в водном растворе включены в образование пространственной сетки водородных связей. Наличие незамещенного цикла у молекулы 2-ММГУ обуславливает большую доступность протонодонорных центров для образования  $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}$ -связей.

Этим, по-видимому, и объясняется значительное увеличение теплоты плавления. В случае 2,6-ДМГУ и 2,4,6-ТМГУ существенно возрастает роль стерических несоответствий для специфических контактов, что становится вероятной причиной незначительной разницы в  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ_m$  на фоне заметного снижения  $T_{\text{fus}}$  при переходе от 2,6-ДМГУ к 2,4,6-ТМГУ.

Для более детального анализа природы межмолекулярных взаимодействий в рассматриваемых кристаллических структурах необходимы данные по молярным теплотам сублимации,  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ_m$ , гликольурил-производных. Однако нам не удалось получить таких сведений (с использованием эффузионного метода Крудсена с масс-спектрометрическим анализом состава паровой фазы [5, 14]) по причине термической неустойчивости образцов исследованных соединений.

В работе [5] мы представили результаты квантовохимических расчетов строения и электронного спектра молекулы мебикара, полученные с помощью современного высокогоуровневого метода теории функционала плотности (DFT): функционал B3LYP в комбинации с валентно-трехэкспонентными базисными наборами cc-pVTZ и валентно-четырехэкспонентными базисными наборами cc-pVQZ [15]. Для расчета электронного спектра указанной молекулы был использован метод нестационарной теории функционала плотности TDDFT в приближении B3LYP/cc-pVQZ. Используя данный математический «инструмент» DFT-анализа, на следующем этапе нашего исследования определены структурные параметры молекул метил-N-замещенных хиральных гликольурилов, перечисленных в табл. 1. Результаты проведенных квантовохимических расчетов приведены в табл. 2 и на рис. 2а-в (где  $\lambda$  – длина волны электронного перехода в спектре поглощения).

Наши результаты подтвердили сделанный в [16] вывод, что молекулы метил-N-замещенных гликольурилов принимают конформацию «половинки книги» (рис. 1), благодаря жесткости гетероциклического каркаса и наличию цис-сопряжения между атомами азота. Молекулярные структуры 2-ММГУ, 2,6-ДМГУ и 2,4,6-ТМГУ приведены на рис. 1а-в. Равновесным конфигурациям молекул 2-ММГУ и 2,4,6-ТМГУ свойственна структурная симметрия  $C_1$ . Молекула 2,6-ДМГУ в равновесном состоянии обладает, подобно молекуле ахирального мебикара [5], структурной симметрией  $C_2$ . Стоит отметить, что структурные параметры рассмотренных в данной работе гетероциклических молекул очень близки

с таковыми для молекулы мебикара [5]. Различие в соответствующих межъядерных расстояниях сравниваемых молекул составляет не более 0.01 Å, а значения валентных углов расходятся не более чем на 2°. Основываясь на вышесказанном, можно заключить, что последовательное введение  $\text{CH}_3$ -групп на >N(2)-, >N(2,6)- и >N(2,4,6)-позиции гетероциклов не оказывает существенного влияния на геометрическое строение изученных молекул. Об этом свидетельствует и подобие электронных спектров поглощения (в УФ-области) для рассматриваемых гликольурил-производных (рис. 2а-в). При этом следует иметь в виду, что энантиомерные формы рацемата энергетически равнозначны и не оказывают влияния на форму указанных спектров (в пределах погрешности расчета последних).

**Таблица 2**

**Структурные параметры молекул метил-N-замещенных хиральных гликольурилов: межъядерные расстояния,  $r_e/\text{\AA}$ , и углы,  $\angle_e/\text{град}$**

**Table 2. Structural parameters for the molecules of methyl-N-substituted chiral glycolurils: internuclear distances,  $r_e/\text{\AA}$ , and valence angles,  $\angle_e/\text{deg}$**

2-ММГУ			
$r_e$	$\angle_e$		
C1–C5	1,566	N4–C5–C1	103,4
C5–N4	1,451	C5–C1–N2	103,4
C9–N2	1,444	C5–N4–C3	112,4
C1–N2	1,440	C5–N6–C7	112,2
C5–N6	1,441	C5–N4–C10	124,5
C3–N4	1,392	C3–N4–C10	121,0
C7–N6	1,385	C5–N6–C11	124,8
C7=O	1,208	C7–N6–C11	120,7
C5–H	1,091	N4–C3–N2	108,2
2,6-ДМГУ			
C1–C5	1,563	N4–C5–C1	102,7
C5–N4	1,450	C5–C1–N2	103,2
C1–N2	1,439	C5–N4–C3	112,3
C10–N6	1,443	C3–N2–C1	113,0
C3–N4	1,391	C5–N6–C10	123,0
C3–N2	1,379	O–C7–N6	126,7
C=O	1,211	C7–N6–C10	122,6
C5–H	1,093	N4–C3–N2	107,2
2,4,6-ТМГУ			
C1–C5	1,562	N4–C5–C1	102,8
C5–N4	1,451	C5–C1–N2	103,2
C11–N6	1,443	C5–N4–C3	112,0
C12–N8	1,446	C5–N6–C7	112,7
C5–N6	1,437	C7–N6–C11	122,6
C3–N4	1,391	C5–N6–C11	123,0
C7–N6	1,380	C1–N2–C9	124,5
C7=O	1,214	C3–N2–C9	122,4
C5–H	1,093	N4–C3–N2	107,3

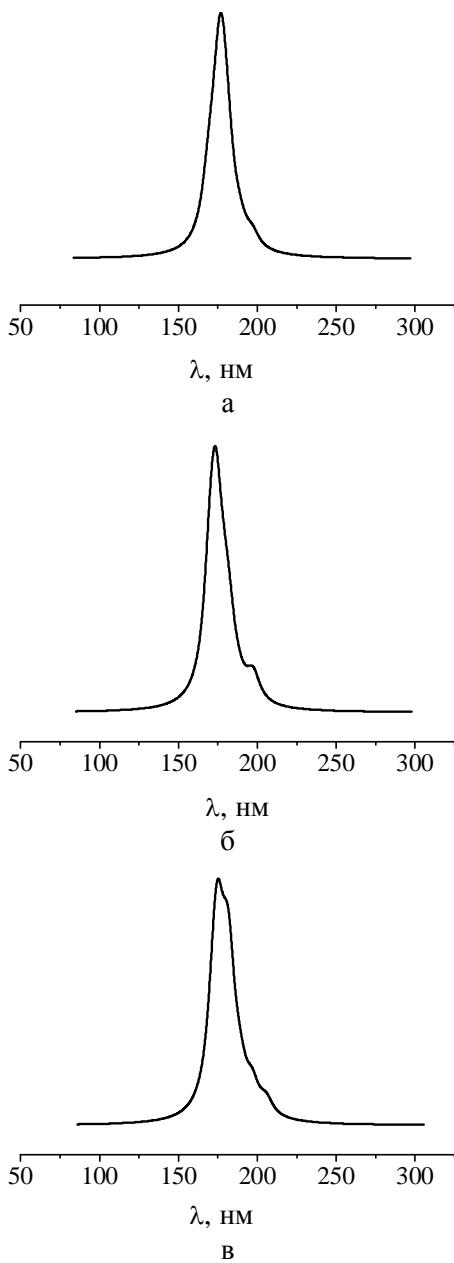


Рис. 2. Рассчитанные электронные спектры 2-монометилгликольурила (а), 2,6-диметилгликольурила (б) и 2,4,6-три-метилгликольурила (в)

Fig. 2. The calculated electronic spectra for 2-monomethylglycoluril (a), 2,6-dimethylglycoluril (b), and 2,6,8-trimethylglycoluril (v)

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований: грант № 13-03-00716-а.

Данные ДСК-анализа получены на оборудовании центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

Авторы выражают признательность д.х.н. А.Н. Кравченко, к.х.н. Г.А. Газиевой и к.х.н. В.В. Баранову (лаборатория азотсодержащих соединений ИОХ РАН, г. Москва) за помощь в проведе-

нии синтеза и подготовки исследованных гликольурил-производных.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kostyanovsky R.G., Lyssenko K.A., Kravchenko A.N., Lebedev O.V., Kadorkina G.K., Kostyanovsky V.R. // Mendeleev Commun. 2001. V. 11. N 4. P. 134–136.
2. Вальдман А.В., Зайконникова И.В., Козловская М.М., Зимакова И.Е. // Бюл. экспр. биол. мед. 1980. Т. 89. № 5. С. 568–570;  
Val'dman A.V., Zaiykonnikova I.V., Kozlovskaya M.M., Zimakova I.E. // Bull. Exper. Biol. Med. 1980. V. 89. N 5. P. 621–624.
3. Прокопов А.А., Костебелов Н.В., Берлянд А.С. // Хим.-фарм. журн. 2001. Т. 35. № 7. С. 50–52;  
Prokopov A.A., Kostebelov N.V., Berlyand A.S. // Pharm. Chem. J. 2001. V. 35. N 7. P. 397–399.
4. Ryzhkina I.S., Kiseleva Y.V., Mishina O.A., Timosheva A.P., Sergeeva S.Yu., Kravchenko A.N., Konovalov A.I. // Mendeleev Commun. 2013. V. 23. N 5. P. 262–264.
5. Абросимов В.К., Краснов А.В., Жабанов Ю.А., Иванов Е.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 1. С. 3–5;  
Abrosimov V.K., Krasnov A.V., Zhabanov Yu.A., Ivanov E.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2015. V. 58. N 1. P. 3–5 (in Russian).
6. Kravchenko A.N., Lebedev O.V., Maksareva E.Yu. // Mendeleev Commun. 2000. V. 10. N 1. P. 27–28.
7. Кравченко А.Н., Сигачев А.С., Максарева Е.Ю., Газиева Г.А., Трунова Н.С., Ложкин Б.В., Пивина Т.С., Ильин М.М., Лысенко К.А., Нелюбина Ю.В., Даванков В.А., Лебедев О.В., Махова Н.Н., Тартаковский В.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. Т. 54. № 3. С. 680–692;  
Kravchenko A.N., Sigachev A.S., Maksareva E.Yu., Gazieva G.A., Trunova N.S., Lozhkin B.V., Pivina T.S., Il'in M.M., Lysenko K.A., Nelyubina Yu.V., Davankov V.A., Lebedev O.V., Makhova N.N., Tartakovskiy V.A. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2005. V. 54. N 3. P. 691–704.
8. Petersen H. // Synthesis. 1973. V. 5. N 5. P. 243–292.
9. Grillon E., Gallo R., Pierrot M., Boileau J., Wimmer E. // Tetrahedron Lett. 1988. V. 29. N 9. P. 1015–1016.
10. Nematollahi J., Ketcham R. // J. Org. Chem. 1963. V.28. N 9. P.2378–2380.
11. Kühling D. // Liebigs Ann. Chem. 1973. V. 1973. N 2. P. 263–277.
12. Dekaprilovich M.O., Suvorova L.I., Khmelnitskii L.I. // Acta Cryst. 1994. V. C50. N 12. P. 2056–2058.
13. Хургин Ю.И., Лебедев О.В., Максарева Е.Ю., Завицкий В.А., Кудряшова В.А., Воробьев М.М., Орехова Г.А., Даниленко А.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 1995. Т. 44. № 6. С. 1180–1181;  
Khurgin Yu.I., Lebedev O.V., Maksareva E.Yu., Zavitsion V.A., Kudryashova V.A., Vorob'ev M.M., Orekhova G.A., Danilenko A.N. // Russ. Chem. Bull. 1995. V. 44. N 6. P. 1138–1139.
14. Tyunina V.V., Krasnov A.V., Tyunina E.Yu., Badelin V.G., Girichev G.V. // J. Chem. Thermodyn. 2014. V. 74. P. 221–226.
15. Dunning T.H., Jr. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. N 2. P. 1007–1023.
16. Атавин Е.Г., Голубинский А.В., Кравченко А.Н., Лебедев О.В., Вильков Л.В. // Журн. структ. химии. 2005. Т. 46. № 3. 430–434;  
Atavin E.G., Golubinskiy A.V., Kravchenko A.N., Lebedev O.V., Vilkov L.V. // J. Struct. Chem. 2005. V. 46. N 3. P. 417–421.

И.Н. Межевой, В.Г. Баделин, Е.Ю. Тюнина

## ЭНТАЛЬПИЙНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРЕНИЯ ЦИСТЕИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

(Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН)  
e-mail: inm@isc-ras.ru

*Методом калориметрии растворения измерены энталпии растворения ( $\Delta_{sol}H^m$ ) L-цистеина в водных растворах додецилсульфата натрия при изменении его концентрации до 0,05 молярности. Определены стандартные значения энталпии растворения ( $\Delta_{sol}H^0$ ) и энталпийные коэффициенты парных взаимодействий ( $h_{xy}$ ) аминокислот с додецилсульфатом натрия в воде при 298,15 К. Обсуждение полученных данных проведено на основе рассмотрения различных типов взаимодействий в растворах и влияния природы растворенных веществ на термохимические характеристики растворения аминокислот (L-цистеина, L-аланина, L-серина).*

**Ключевые слова:** аминокислоты, додецилсульфат натрия, энталпии растворения, растворы, калориметрия

Исследование взаимодействий белков с амфифильными молекулами в жидких средах имеет большое значение не только для биохимических процессов *in vivo*, но и для разработки новых технологий в области фармакологии, медицины, косметологии, а также для выделения и очистки мембранных белков и липидов [1]. Среди амфифильных веществ, молекулы которых содержат гидрофобную углеводородную цепь и гидрофильную группу, широко известен додецилсульфат натрия ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ ). Физико-химические свойства растворов подобных веществ зависят от их структуры и параметров состояния системы, а также от присутствия других соединений. Аминокислоты являются структурными блоками белков и в водных растворах существуют в виде цвиттерионов ( $^+\text{NH}_3\text{-CH}(\text{-R})\text{-COO}^-$ ). Наличие в структуре этих биомолекул зарядных терминальных групп ( $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{NH}_3^+$ ) и боковых радикалов ( $-\text{R}$ ) различной степени гидрофобности оказывает влияние на их взаимодействия с додецилсульфатом натрия. В последние годы наблюдается интенсификация исследований систем, содержащих модельные соединения белков и амфифильные молекулы [1, 2]. Вместе с тем, существует отставание в области термодинамических аспектов их взаимодействия в растворах. Предполагается, что гидрофобные и электростатические взаимодействия дают основные вклады в процесс ассоциации белков с додецилсульфатом натрия (SDS) в водных растворах. Для более глубокого понимания механизмов взаимодействий и структурных изменений, происходящих в трехкомпонентных системах, необходимо детальное термодинамическое

изучение модельных соединений белков (аминокислот, пептидов) в растворах стабилизирующих и денатурирующих агентов [3, 4].

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения интегральных энталпий растворения L-цистеина в водных растворах (SDS) проводили на сконструированном нами герметичном четырехкампульном калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой [5]. Концентрации аминокислот варьировались в интервале 0,007 – 0,008 моль/кг, а SDS – 0 – 0,05 моль/кг. Величины энталпий растворения  $\Delta_{sol}H^m$  аминокислот в исследованной концентрационной области не зависят от концентрации биомолекулы, поэтому за стандартные значения  $\Delta_{sol}H^0$  приняты средние арифметические значения тепловых эффектов растворения  $\Delta_{sol}H^m$  из 2-3 измерений. L-цистеин (Aldrich, 97%) перед экспериментом подвергали перекристаллизации из смеси вода-этанол, сушили под вакуумом при 343 К в течение 48 ч. Додецилсульфат натрия (Sigma-Aldrich, ≥ 99%) использовали без дополнительной очистки. Водно-смешанные растворители готовили весовым методом.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью оценки влияния бокового радикала аминокислот на энталпийные характеристики растворения в водных растворах SDS проведено обобщение собственных (L-цистеин (Cys)) и литературных (L-аланин (Ala), L-серин (Ser) [6]) экспериментальных данных. На рисунке представлены зависимости энталпий растворения

$\Delta_{\text{sol}}H^0$  аминокислот Cys, Ser, Ala, содержащих различные функциональные группы в боковой цепи, от концентрации додецилсульфата натрия.

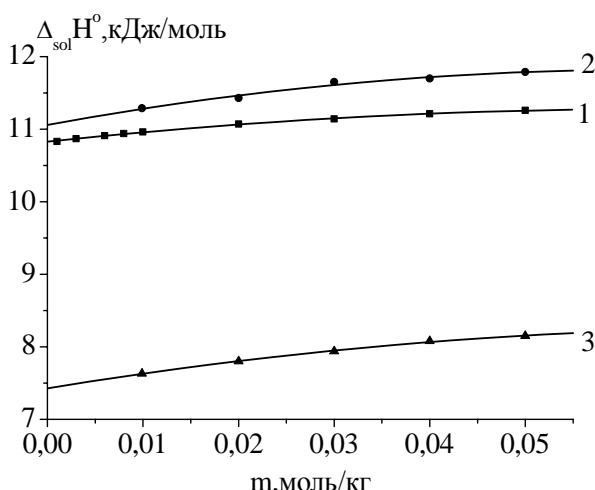


Рис. Зависимости энталпий растворения L-цистеина (1), L-серина (2) и L-аланина (3) в смеси вода - додецилсульфат натрия от концентрации SDS при 298.15 К

Fig. Dependences of dissolution enthalpies of L-cysteine (1), L-serine (2) and L-alanine (3) in a water - sodium dodecyl sulfate mixtures on concentration of SDS at 298.15 K

Для интерпретации наблюдаемых зависимостей использован модельный подход на основе гидрофильно-гидрофобных типов взаимодействия растворенного вещества и сорасстворителя [7]. Полученные энталпии растворения аминокислот положительны и увеличиваются с ростом концентрации поверхностно-активного вещества. Это происходит вследствие перекрывания гидратных сфер молекул исследуемых веществ и разрушения водородных связей между молекулами воды и карбоксильными и амино-группами аминокислот при их взаимодействии с SDS, что приводит к структурной реорганизации всего раствора. В исследованной концентрационной области доминируют три вида взаимодействий, приводящих к росту эндотермичности растворения биомолекул:

- ион-гидрофобные взаимодействия между цвиттерионами молекул аминокислоты и алкильными группами поверхностно-активного вещества SDS;
- гидрофильно-гидрофобные взаимодействия между гидрофильной боковой цепью молекул L-цистеина и гидрофобной частью молекул додецилсульфата натрия;
- гидрофобно-гидрофобные взаимодействия между гидрофобными группами аминокислоты и этиленовой частью молекул SDS.

Межчастичные взаимодействия в трехкомпонентных водных системах охарактеризованы в рамках теории МакМиллана-Майера [8] пу-

тем расчета энタルпийных коэффициентов парных взаимодействий ( $h_{xy}$ ) аминокислот с молекулами поверхностно-активного вещества. Рассчитанные нами значения  $h_{xy}$  аминокислот в растворах додецилсульфата натрия представлены в таблице.

#### Таблица

Энталпийные коэффициенты парных взаимодействий  $h_{xy}$  (кДж·кг<sup>-2</sup>) аминокислот с додецилсульфатом натрия в водных растворах при 298.15 К

Table. Enthalpic coefficients of pair interactions,  $h_{xy}$  (kJ·kg<sup>-2</sup>), of amino acids with sodium dodecyl sulfate in aqueous solutions at 298.15 K

Вещество	$h_{xy}$
L-цистеин	7.03±0.32
L-аланин	10.79±1.02
L-серин	12.02±3.26

Все коэффициенты  $h_{xy}$  имеют положительные значения в одно-смешанных растворителях. Это означает, что эндотермические процессы, связанные со структурной перестройкой трехкомпонентного раствора и высвобождением молекул воды из гидратных оболочек аминокислот и додецилсульфата натрия, преобладают над прямыми взаимодействиями сольватированных полярных групп взаимодействующих молекул.

Как видно из таблицы, коэффициенты  $h_{xy}$  для аминокислот уменьшаются в ряду Ser > Ala > Cys. Коэффициент  $h_{xy}$  для Ala с неполярной группой  $-\text{CH}_3$  больше по сравнению с Cys, имеющего полярного бокового заместителя ( $-\text{SH}$ ), что обусловлено эффектами гидрофобной гидратации. Высокий энталпийный коэффициент для Ser, содержащего полярную группу  $-\text{OH}$ , по-видимому, связан с преобладанием вклада дегидратации аминокислоты и более сильными гидрофильно-гидрофобными взаимодействиями с молекулами поверхностно-активного вещества.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант №15-43-03003\_р\_центр\_a).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ali A., Tariq M., Patel R., Ittoo F.A. // Colloid Polym. Sci. 2008. V. 286. P. 183-190.
2. Koga P.A., Wagay T.A., Ismail K. // J. Sol. Chem. 2015. V. 44. P. 100-111.
3. Кочергина Л.А., Баделин В.Г., Крутова О.Н., Лыткин А.И., Дамрина К.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 8. С. 11-14;  
Kochergina L.A., Badelin V.G., Krutova O.N., Lytkin A.I., Damrina K.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 8. P. 11-14 (in Russian).
4. Межевоий И.Н., Баделин В.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 12. С. 42-45;  
Mezhevoiy I.N., Badelin V.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 12. P. 42-45 (in Russian).

5. Баделин В.Г., Тюнина Е.Ю., Межевой И.Н. // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. Вып. 5. С. 732-736; Badelin V.G., Tyunina E. Yu., Mezhevoi I.N. // Russ. J Appl. Chem. 2007. N 5. P. 711-715.
6. Qiu X., Lei Q., Fang W., Lin R. // Thermochim. Acta. 2008. V. 478. P. 54-56.
7. Friedman H.L., Krishnan C.V. Water, a Comprehensive Treatise. Ed. F. Franks. New York: Plenum Press. 1973. V. 3. Chapter 1.
8. McMillan W.G., Mayer J.E. // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 276-305.

Лаборатория термодинамики растворов неэлектролитов и биологически активных веществ

УДК 631-41

Д.С. Платонова, Л.Н. Адеева

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ САПРОПЕЛЯ ОМСКОЙ ОБЛАСТИ

(Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского)  
e-mail: l.n.adeeva@gmail.com, daria\_platonova@list.ru

*Элементным, CHNS- и рентгенофлуоресцентным анализом исследован химический состав гуминовой кислоты, выделенной из сапропеля. Методом потенциометрического титрования определены кислотно-основные свойства гуминовых кислот. Установлено количество карбоксильных и гидроксильных групп в гуминовой кислоте, значения констант диссоциации функциональных групп, определяющих сорбционные свойства выделенных гуминовых кислот.*

**Ключевые слова:** гуминовая кислота, сапропель, CHNS-анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, потенциометрическое титрование, кислотно-основные свойства

### ВВЕДЕНИЕ

Химический состав и свойства сапропелей различных месторождений значительно различаются и определяются условиями формирования. Нами исследовался сапропель оз. Пучай, запасы которого имеют промышленное значение. Содержание органических веществ в сапропеле оз. Пучай составляет 54%, минеральных – 46% [1]. Согласно классификации [2], данный сапропель относится к кремнеземистому типу. Сапропель, наряду с углами и торфом, является широко распространенным источником гуминовых кислот (ГК). ГК являются перспективным сырьем для получения разнообразных химических продуктов, в том числе, сорбентов тяжелых металлов для очистки сточных вод благодаря способности ГК к ионному обмену и комплексообразованию. Сорбционные свойства ГК определяются наличием большого числа функциональных групп. Снятые нами ранее ИК спектры выделенных из сапропеля гуминовых кислот [3] показали наличие разнообразных функциональных групп: гидроксильных ( $3434\text{ см}^{-1}$ ), метильных и метиленовых ( $2922$  и  $2851\text{ см}^{-1}$ ), карбоксильных ( $1723\text{ см}^{-1}$ ) и других, которые обеспечивают сорбционные свойства ГК. Основная роль ГК как ионообменников обусловлена карбоксильными и гидроксильными группами. Карбоксильные и гидроксильные группы определяют кислотно-основные свойства ГК. Цель работы – исследование химического состава и кислотно-основных свойств гуминовых кислот из сапропеля методом потенциометрического титрования для оценки сорбционных возможностей ГК по отношению к ионам металлов.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Гуминовые кислоты выделяли по стандартной методике [3]. Навеска сапропеля обрабатывалась 3.5%-ным раствором щелочи в течение 2 ч при комнатной температуре. Полученный экстракт фильтрованием отделяли от твердой фазы. Осаждение гуминовых кислот из фильтрата осуществляли при pH 1-2 раствором 20%-ной соляной ки-

слоты, далее осадок центрифугированием отделяли от раствора и высушивали в сушильном шкафу при температуре 80 °C. Перед CHNS-анализом проводили обеззоливание образцов ГК повторными обработками десятикратными количествами 10%-ных растворов соляной и плавиковой кислот на водяной бане. Осадок ГК отмывали от ионов хлора и фтора.

С целью установления качественного и количественного состава ГК проводили элементный и рентгенофлуоресцентный анализы. Элементный анализ проводили на CHNS-анализаторе EA-3000, НЕКАtech GmbH.

Исследование методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) проводили с применением рентгеновского энергодисперсионного спектрометра ED2000 фирмы «Oxford Instruments» (Великобритания). Регистрацию и обработку результатов производили с использованием программного обеспечения Oxford XpertEase V3.40.

Алкалиметрическое титрование проводили с использованием pH-метра pH-150МИ. К 50 мг образца добавляли 20 мл дистиллированной воды, 2.5 мл 1 М раствора KNO<sub>3</sub>, и при постоянном перемешивании проводили потенциометрическое титрование 0.1 М раствором NaOH с фиксированием pH после добавления каждой порции титранта объемом 0.1 мл. После достижения pH около 11.5 титрование прекращали. Обычно pH 7.0 считают окончанием титрования карбоксильных групп, а pH 10.0-10.5 окончанием титрования всех кислотных групп [4-6].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гуминовые кислоты, выделенные из сапропеля, имеют сложный химический состав. По данным CHNS-анализа установлен элементный состав исследуемого образца гуминовой кислоты, выделенной из сапропеля: С – 57.67% масс.; Н – 6.27% масс.; N – 4.96% масс.; S – 0.92% масс., O – 30.18% масс. Можно отметить в химическом составе ГК из сапропеля повышенное по сравнению с торфом и углами содержание азота, что может обеспечить расширение сорбционных возможностей ГК.

Зольность ГК составляет 25%. Рентгенофлуоресцентный анализ показал, что зола исследуемой ГК содержит элементы в количествах, приведенных в табл. 1, из которой следует, что в минеральной части ГК преобладают кремний и сера.

Одним из признанных способов определения кислотных свойств ГК является потенциометрическое титрование.

**Таблица 1**  
Содержание элементов в ГК (за исключением С, H, N, O)

**Table 1. Contents of elements in the HA (except C, H, N, O)**

Элемент	Содержание в ГК, %
Cl	10.31
Al	3.38
Fe	12.51
Si	27.80
S	38.61
K	3.42
Ca	0.91
Na	+
Cu	+

В табл. 2 приведены данные по объему введенного раствора NaOH (мл) и устанавливающему значению pH при потенциометрическом титровании.

**Таблица 2**  
Потенциометрическое титрование гуминовой кислоты из сапропеля

**Table 2. Potentiometric titration of humic acid from sapropel**

V (NaOH), мл	pH	V (NaOH), мл	pH
0,0	3,08	1,7	8,98
0,1	3,15	1,8	9,25
0,2	3,30	1,9	9,46
0,3	3,41	2,0	9,77
0,4	3,55	2,1	10,00
0,5	3,74	2,2	10,39
0,6	3,99	2,3	10,61
0,7	4,34	2,4	10,76
0,8	5,04	2,5	10,92
0,9	5,20	2,6	11,03
1,0	5,60	2,7	11,17
1,1	6,16	2,8	11,25
1,2	6,64	2,9	11,35
1,3	7,41	3,0	11,43
1,4	7,90	3,1	11,49
1,5	8,24	3,2	11,54
1,6	8,26		

По полученным зависимостям «рН – объем титранта» строили интегральные и дифференциальные кривые титрования. Обработка дифференциальных кривых титрования проводилась методом линейной фильтрации по трем точкам [7].

На кривых алкалиметрического титрования ГК (рис. 1), наблюдается несколько скачков, некоторые из которых весьма незначительны. Однако скачки в области pH 4.34 и 6.64, 8.26 и 10.00 достаточно хорошо выражены, указывают на присутствие кислых групп различной силы и соответствуют точкам эквивалентности титрования.

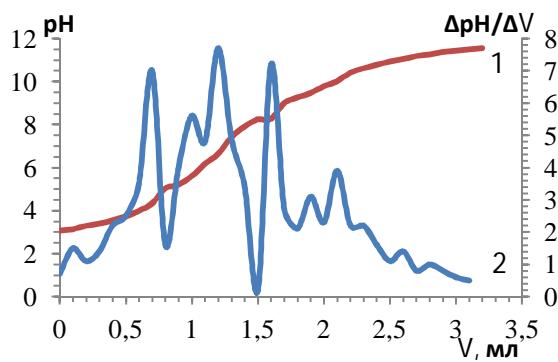


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования ГК раствором NaOH: 1 – интегральная кривая, 2 – дифференциальная кривая

Fig. 1. Curves of potentiometric titration of HA by NaOH solution. 1- Integral curve, 2 – differential curve

Определение констант ионизации кислотных групп может быть проведено по уравнению Гендерсона – Гассельбаха:

$$pK = pH - n \lg \frac{\alpha}{1-\alpha},$$

где  $pK$  – отрицательный десятичный логарифм констант ионизации функциональных групп,  $n$  – параметр, характеризующий электростатическое взаимодействие функциональных групп в сорбенте,  $\alpha$  – степень нейтрализации функциональных групп кислоты. Значения  $\alpha$  находили как отношение объема добавленного раствора щелочи к объему, соответствующему точке эквивалентности [8]. Данные расчетов приведены в табл. 3.

**Таблица 3**  
Значения  $pK$  гуминовой кислоты, рассчитанные по данным потенциометрического титрования

Table 3. Values of  $pK$  of humic acid calculated according to the potentiometric titration data

Введено 0.1M NaOH, мл	pH	$\alpha$	$\lg(\alpha/(1-\alpha))$	$pK = H - \lg(\alpha/(1-\alpha))$
0.00	3.08	-	-	-
0.10	3.15	0.14	-0.788	3.94
0.20	3.30	0.29	-0.389	3.69
0.30	3.41	0.43	-0.122	3.53
0.40	3.55	0.57	0.122	3.43
0.50	3.74	0.71	0.389	3.35
0.60	3.99	0.86	0.788	3.20
0.80	5.04	0.20	-0.602	5.64
0.90	5.20	0.40	-0.176	5.38
1.00	5.60	0.60	0.176	5.42
1.10	6.16	0.80	0.602	5.56
1.30	7.41	0.25	-0.477	7.89
1.40	7.90	0.50	0	7.90
1.50	8.24	0.75	0.477	7.76
1.70	8.98	0.20	-0.602	9.58
1.80	9.25	0.40	-0.176	9.43
1.90	9.46	0.60	0.176	9.28
2.00	9.77	0.80	0.602	9.17

Исходя из этих данных, нами были определены значения  $pK$  для указанных выше точек эквивалентности. По найденным значениям  $\alpha$  и соответствующим им  $pH$  строили график зависимости  $pH = f\{\lg[\alpha/(1-\alpha)]\}$  (рис. 2).

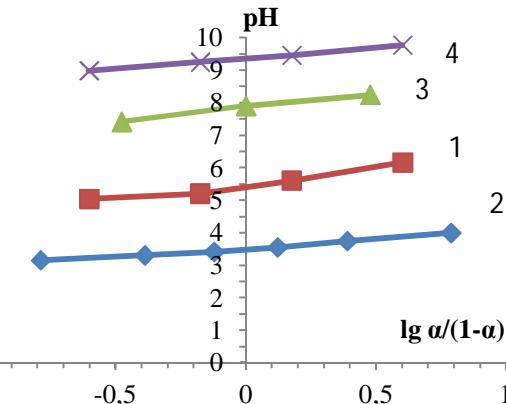


Рис. 2. Зависимость изменения величин  $pH$  от  $\lg [\alpha/(1-\alpha)]$  по данным потенциометрического титрования гуминовой кислоты раствором NaOH: 1, 3 – карбоксильная группа, 2, 4 – гидроксильная группа

Fig. 2. The dependence of the change of pH values on  $\lg [\alpha/(1-\alpha)]$  according to the potentiometric titration of humic acid with NaOH solution. 1,3 – Carboxyl group, 2, 4 – hydroxyl group

Значения  $pK$  определены из рис. 2 как точки пересечения полученных зависимостей с осью ординат при значении  $\alpha = 0.5$ . Полученные значения  $pK$  3.55 и 5.40 могут быть отнесены к карбоксильным группам, а 7.90 и 9.36 – гидроксильным [4]. Константы ионизации карбоксильных групп составляют  $2.8 \cdot 10^{-4}$ ;  $4.0 \cdot 10^{-6}$ , а гидроксильных  $1.3 \cdot 10^{-8}$ ;  $4.4 \cdot 10^{-10}$ . По данным потенциометрического титрования количество карбоксильных и гидроксильных групп составляет – 2.4 и 1.8 мг-экв/г соответственно.

Таким образом, гуминовые кислоты содержат различные по активности кислородсодержащие группы с широким диапазоном изменений кислотных свойств.

По величине тангенса угла наклона прямой рассчитывали параметр  $n$  в уравнении Гендерсона – Гассельбаха. Величина  $n$  характеризует силу электростатического взаимодействия функциональных групп в сорбенте. Для карбоксильных группировок  $n$  составляет 0.56 и 1.26, а для гидроксильных – 0.71 и 0.68.

Полученные в этой работе значения  $pK$  для активных функциональных групп гуминовой кислоты из сапропеля согласуются с величинами  $pK$  для карбоксильных и гидроксильных групп гуминовых кислот из торфа, бурого угля, осадочных отложений [9-12].

## ВЫВОДЫ

Методами CHNS-анализа и РФА определен элементный состав гуминовой кислоты из сапропеля. Отмечается высокое содержание азота, кремния и серы в ГК из сапропеля.

С помощью потенциометрического титрования определены константы ионизации для карбоксильных –  $2.8 \cdot 10^{-4}$ ;  $4.0 \cdot 10^{-6}$  и гидроксильных групп –  $1.3 \cdot 10^{-8}$ ;  $4.4 \cdot 10^{-10}$ , а также их количество – 2.4 и 1.8 мг-экв/г соответственно.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Адеева Л.Н., Коваленко Т.А., Кривонос О.И., Плаксин Г.В., Струнина Н.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 3. С. 121-123;  
Adeeva L.N., Kovalenko T.A., Krivonos O.I., Plaksin G.V., Strunina N.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 3. P. 121-123 (in Russian).
2. Лопотко М.З., Евдокимова Г.А. Сапропели и продукты на их основе. Минск: Наука и техника. 1989. 176 с.;  
Lopotko M.Z., Evdokimova G.A. Sapropels and products on their basis. Minsk: Nauka i tekhnologiya. 1989. 176 p. (in Russian).
3. Адеева Л.Н., Платонова Д.С., Масоров М.С., Диденко Т.А. // Бутлер. сообщ. 2013. Т. 34. № 6. С. 65–69;
4. Frimmel F.H., Hopp W., Quentin K.E. // Z. Wasser Abwasser-Forsch. 1985. B. 18. P. 259.
5. Buffle J., Delodoeoy M.D., Haendi L. // Anal. Chim. Acta. 1978. V. 101. P. 339.
6. Pattersson C., Arsenie I., Ephraim J.P., Boren H., Allard B. // Sci. Total Environ. 1989. V. 81/82. P. 287.
7. Заварзина А.Г., Демин В.В. // Почвоведение. 1999. № 10. С. 1246-1254;  
Zavarzina A.G., Demin V.V. // Pochvovedenie. 1999. N 10. P. 1246-1254 (in Russian).
8. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит-ры. 1962. 491 с.;  
Gelferih F. Ionites. Bases of an ionic exchange. M.: Izd-vo inostr. literatury. 1962. 491 p. (in Russian).
9. Вехов В.А., Кузнецова Л.М. // XTT. 1968. № 2. С. 121;  
Vehov V.A., Kuznetsova L.M. // KhTT. 1968. N. 2. P. 121 (in Russian).
10. Terashima, Fukushima M., Tanaka S. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2004. V. 247. P. 77.
11. Хилько С.Л., Ковтун А.И., Рыбаченко В.И. // XTT. 2001. №5. С. 50-62;  
Khilko S.L., Kovtun A.I., Rybachenko V.I. // KhTT. 2001. N 5. P. 50-62 (in Russian).
12. Souza Sierra M.M., Arend K., Neves Fernandes A., Giovanella M., Szpoganicz B. // Anal. Chim. Acta. 2001. V. 445. P. 89.

Кафедра неорганической химии

УДК 541.64

Б.А. Зяблицкая, В. П. Смагин

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИФТОРАЦЕТАТА МЕДИ С КВЕРЦЕТИНОМ В РАСТВОРИТЕЛЕ БУТАНОЛ-1 – ЭТИЛАЦЕТАТ

(Алтайский государственный университет)  
e-mail: smaginV@yandex.ru

*Исследовано взаимодействие трифторацетата меди с кверцетином в системах  $(CF_3COO)_2Cu - Q_r - P$ , где  $Q_r$  – кверцетин,  $P$  – этилацетат (ЭА), (1 об. % БС – ЭА), (4 об. % БС – ЭА), (20 об. % БС – ЭА), (50 об. % БС – ЭА), бутанол – 1 (БС). Спектроскопическими методами насыщения оптических плотностей, изомолярных серий, Асмуса и Бенеши-Гильдебранда определены соотношения  $Cu(II):Q_r$  и константы устойчивости комплексных соединений. При увеличении в составе смешанного растворителя доли бутанола-1 зарегистрированы процессы, конкурентные комплексообразованию. Они связаны с ограниченной растворимостью и окислительно-восстановительным разложением комплексных соединений.*

**Ключевые слова:** комплексообразование, трифторацетат меди, флавоноиды, кверцетин, мало-полярные органические среды

Комплексообразованию ионов металлов с флавоноидами посвящено значительное число работ [1-6]. В большей степени они касаются сис-

тем, приготовленных на водной основе. Научный и практический интерес к комплексам традиционно связывается с аналитическим определением

ионов металлов, а также с анализом флавоноидов в растительных и фармацевтических объектах [2, 5, 6]. Стехиометрия, строение и свойства комплексов металлов с флавоноидами весьма разнообразны. Они зависят от условий синтеза, концентраций и концентрационных соотношений реагентов [2, 5]. Применение органических реакционных сред, среди прочих возможностей, позволяет совместить синтез комплексных соединений с процессом получения светопреобразующих полимерных композиций [7, 8]. Их способность избирательно поглощать или пропускать электромагнитное излучение, люминесцировать определяется свойствами комплексных соединений, образующихся в растворах и не разрушающихся в процессе их отверждения. Существенное влияние на спектральные свойства композиций оказывает среда, которая может быть сформирована сочетанием различных растворителей в свободном объеме полимерной матрицы [9]. Однако исследования химических реакций в малополярных органических средах, к числу которых относятся этилацетат и мономеры оптических полимеров, и данные о влиянии полярности реакционной среды на протекание различных процессов малочисленны.

Цель данной работы состояла в исследовании взаимодействия трифторацетата меди с кверцетином в этилацетате и бутаноле-1, а также в выявлении влияния полярного бутанола-1 на взаимодействие веществ в среде малополярного этилацетата.

Выбор медьсодержащих систем связан с электронным строением ионов меди, обусловливающим многообразие комплексных соединений, которые они образуют. С практической точки зрения он определяется возможностью получения окрашенных композиций, расширяющих спектр полимерных оптических фильтров. Использование трифторацетата меди связано с хорошей растворимостью этой соли в малополярных растворителях [9]. Этилацетат по физическим характеристикам близок к акриловым мономерам, в частности к метилметакрилату. Бутанол-1 значительно превосходит по полярности малополярный этилацетат. Он эффективно сольватирует компоненты раствора. При малых концентрациях он преимущественно изменяет свойства среды в области взаимодействия реагентов, существенно не затрагивая весь объем растворителя.

Трифторацетат меди синтезирован взаимодействием оксида меди (II) с трифтруксусной кислотой в водной среде. В кристаллическом виде соль выделена медленным упариванием подкисленного раствора на водяной бане с последующим высушиванием на воздухе. Она идентифицирова-

на методом ИК-спектроскопии. При выполнении работы использован кверцетин (ч,  $C_{15}H_{10}O_7$ , LACHEM). Растворители подготовлены в соответствии с методиками, приведенными в работе [10].

Для исследования по навеске были приготовлены исходные растворы трифторацетата меди и кверцетина в этилацетате и в бутаноле-1 с концентрацией веществ, равной  $1,00 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Разведением соответствующих объемов этих растворов этилацетатом, бутанолом-1 или их смесями приготовлены растворы с различными мольными соотношениями  $Cu(II):Q_r$ , изменявшимися от 0,2:1 до 4:1. Переменной в этих растворах была концентрация трифторацетата меди, ее изменяли от  $1,00 \cdot 10^{-5}$  до  $4,00 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Концентрация кверцетина во всех растворах была равна  $5,00 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Для построения изомолярных диаграмм также использованы растворы с концентрацией веществ, равной  $1,00 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Соотношение  $Cu(II):Q_r$  и константы устойчивости комплексных соединений определены спектрометрическими методами насыщения оптических плотностей, изомолярных серий, Асмуса и Бенеши-Гильдебранда [11, 12].

ИК спектры веществ зарегистрированы на спектрофотометре «Infracam FT 801» в диапазоне 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Электронные спектры поглощения растворов записаны на спектрофотометре «Spectord UV VIS» в диапазоне 200-800 нм относительно соответствующего растворителя. Оптическая плотность в максимумах полос поглощения измерена на спектрофотометре СФ-46 относительно растворителя при температуре 296 К. Калибровка фотометрической шкалы СФ-46 проведена по методике [10].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В УФ спектрах растворов трифторацетата меди во всех указанных растворителях зарегистрирована полоса поглощения с максимумом в области 250 нм (рис.1, кривая 1). Кажущийся молярный коэффициент в максимуме этой полосы поглощения составляет  $\sim 5 \cdot 10^3$  моль $^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{см}^{-1}$ . Ее происхождение связано с  $\pi \rightarrow \sigma^*$ -электронным переходом карбоксильной группы трифторацетат-ионов. В спектральной области больше 280 нм разбавленные растворы трифторацетата меди прозрачны.

В спектрах растворов кверцетина при длинах волн больше 250 нм наблюдаются полосы поглощения с максимумами при 272 нм и 377 нм (рис. 1, кр. 2). Они связаны с  $\pi \rightarrow \pi^*$ -электронными переходами в хромофорных системах кверцетина. Введение бутанола-1 в растворы, приготовленные на основе этилацетата, и увеличение его концен-

трации приводит к незначительному батохромному смещению длинноволновой полосы поглощения кверцетина. Это связано с увеличением полярности среды в ряду ЭА – (1,0 об.% БС – ЭА) – (4,0 об.% БС – ЭА) – (20 об.% БС – ЭА) – (50 об.% БС – ЭА) – БС.

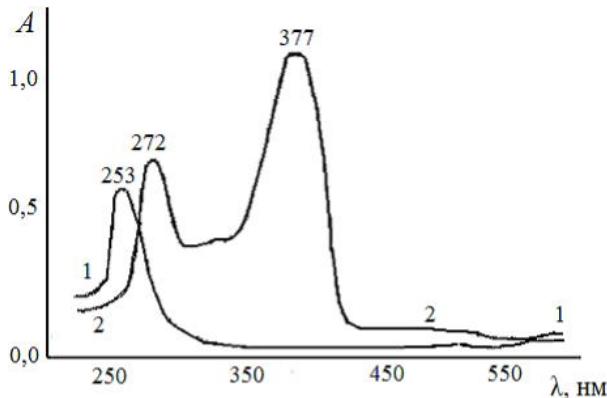


Рис. 1. Спектры поглощения растворов, кювета 1,00 см, относительно ЭА: 1 –  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2$  – ЭА,  $c_{\text{Cu}(\text{II})} = 1.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 2 –  $\text{Q}_r$  – ЭА,  $c_{\text{Q}_r} = 1.0 \cdot 10^{-4}$  моль/л

Fig. 1. Absorption spectra of solutions with respect to EA, the cuvette length is 1 cm: 1 –  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2$  – EA,  $c_{\text{Cu}(\text{II})} = 1.0 \cdot 10^{-3}$  mol/l; 2 –  $\text{Q}_r$  – EA,  $c_{\text{Q}_r} = 1.0 \cdot 10^{-4}$  mol/l

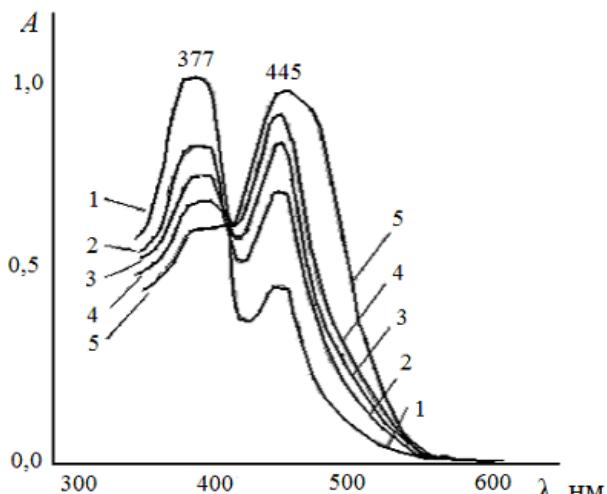


Рис. 2. Спектры поглощения растворов  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2$  –  $\text{Q}_r$  – ЭА при мольном соотношении  $\text{Cu}(\text{II}):Q_r$  равном: 1 – 0,5:1; 2 – 1:1; 3 – 1,4:1; 4 – 1,6:1; 5 – 2:1, относительно ЭА,  $c_{\text{Q}_r} = 1.0 \cdot 10^{-4}$  моль/л = const., 1,00 см

Fig. 2. The absorption spectra of solutions of  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2$  –  $\text{Q}_r$  – EA at a molar ratio of  $\text{Cu}(\text{II}):Q_r$  equal to: 1 – 0.5:1; 2 – 1:1; 3 – 1.4:1; 4 – 1.6:1; 5 – 2:1, with respect to the EA,  $c_{\text{Q}_r} = 1.0 \cdot 10^{-4}$  mol/L = const., 1.00 cm

После введения в растворы трифторацетата меди раствора кверцетина, в спектрах зарегистрирована полоса поглощения с максимумом в области 445 нм. С увеличением мольного соотношения  $\text{Cu}(\text{II}):Q_r$  интенсивность этой полосы поглощения увеличивалась, а интенсивность полосы поглощения с максимумом 377 нм уменьшалась (рис. 2). Данная полоса связана с поглощением

комплексных соединений, образующихся в растворах при взаимодействии трифторацетата меди с кверцетином [13].

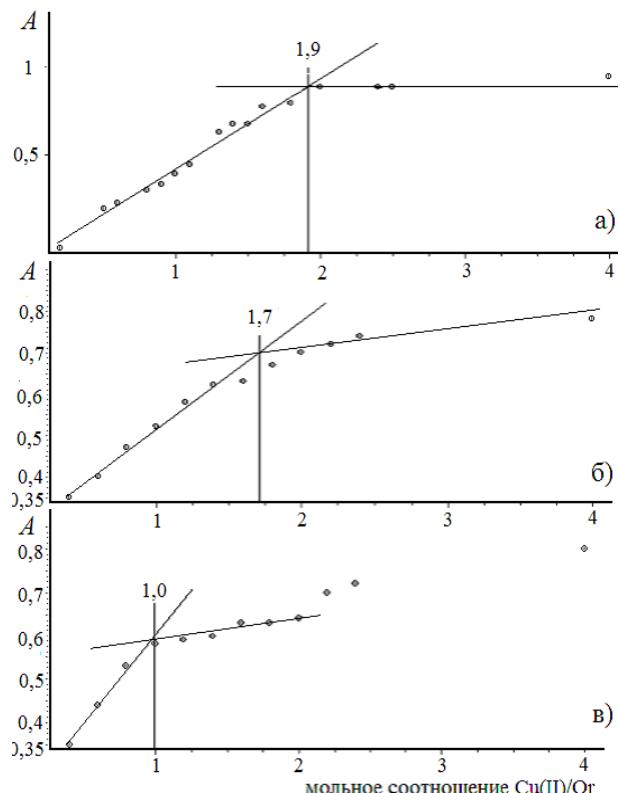


Рис. 3. Кривые насыщения оптической плотности для систем:  
а)  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2$  –  $\text{Q}_r$  – ЭА; б)  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2$  –  $\text{Q}_r$  – (1 об. % БС) – ЭА; в)  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2$  –  $\text{Q}_r$  – (4 об. % БС) – ЭА,  $c_{\text{Q}_r} = 5.0 \cdot 10^{-5}$  моль/л = const., 440 нм, 1,00 см

Fig. 3. Saturation curves of optical density for systems: a)  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2$  –  $\text{Q}_r$  – EA; b)  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2$  –  $\text{Q}_r$  – (1 vol. % BS) – EA; c)  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2$  –  $\text{Q}_r$  – (4 vol. % BS) – EA,  $c_{\text{Q}_r} = 5.0 \cdot 10^{-5}$  mol/l = const., 440 nm, 1.00 cm

Анализ кривых насыщения (рис. 3) позволяет предположить, что в растворах при избыточной концентрации соли образуются, по крайней мере, два вида комплексных соединений с соотношениями  $\text{Cu}(\text{II}):Q_r$ , равными 1:1 и 2:1. Преобладание той или иной формы комплексного соединения зависит от состава растворителя. С увеличением в составе растворителя объемной доли бутанола-1 точка излома на кривых насыщения смещается в область меньших мольных соотношений  $\text{Cu}(\text{II}):Q_r$  (табл. 1), что соответствует увеличению в растворе комплекса с меньшим соотношением  $\text{Cu}(\text{II}):Q_r$ . В растворе, содержащем 4,0 об.% бутанола-1, область мольных соотношений, при которых преобладает комплексное соединение с соотношением  $\text{Cu}(\text{II}):Q_r$ , равным 1:1, становилась выраженной. Аналогичное смещение точки излома на кривых насыщения в область меньших соотношений  $\text{Cu}(\text{II}):Q_r$  наблюдалось при увеличении концентрации реагентов в растворе. Напри-

мер, в этилацетате при концентрации кверцетина больше  $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л при сохранении общего вида кривых насыщения положение точки излома соответствовало значению 1,5 [13].

В системах (20 об.% БС – ЭА) и (50 об.% БС – ЭА), как и в бутаноле-1, оптическая плотность в области полосы поглощения комплексных соединений вначале увеличивалась, затем уменьшалась. Уменьшение оптической плотности указывает на удаление из растворов комплексных соединений. Результаты, полученные для подобных систем, проиллюстрируем на примере растворов, приготовленных на основе бутанола-1. Оп-

тическая плотность растворов, приготовленных на основе бутанола-1, увеличивалась до мольных соотношений Cu(II):Q<sub>r</sub>, равных 1:1, затем – уменьшалась (рис. 4). Из зависимости  $A = f(t)$ , построенной для растворов с соотношением Cu(II):Q<sub>r</sub>, равным 1,2:1, выявлено, что образующиеся в бутаноле-1 комплексные соединения удаляются из раствора в течение 10–12 мин. (рис. 5). В растворе образуется коричневый аморфный осадок. Его появление связывают с ограниченной растворимостью комплексных соединений и последующим их разрушением с образованием элементной меди [14].

**Таблица 1**

**Уравнения зависимостей  $A=f(c_{Cu(II)}/c_{Qr})$ , коэффициенты линейности и мольные соотношения Cu(II):Q<sub>r</sub> в точке излома кривых насыщения для системы  $(CF_3COO)_2Cu - Q_r - P^*$**   
**Table 1. The equations  $A=f(c_{Cu(II)}/c_{Qr})$  dependencies, the coefficients of linearity and the molar ratio of Cu(II):Q<sub>r</sub> for break point of saturation curves for the  $(CF_3COO)_2Cu - Q_r - P$  system\***

Система	Уравнение зависимости $A=f(c_{Cu(II)}/c_{Qr})$ , коэффициенты линейности		Мольное соотношение Cu(II):Q <sub>r</sub> в точке излома зависимости
	До точки излома	После точки излома	
$(CF_3COO)_2Cu - Q_r - EA$	$y = 0,050 + 0,457x; 0,983$	$y = 0,90; 0,950$	1,9
$(CF_3COO)_2Cu - Q_r - (1,0 \text{ об. \% BS}) - EA$	$y = 0,24 + 0,277x; 0,998$	$y = 0,64 + 0,035x; 0,950$	1,7
$(CF_3COO)_2Cu - Q_r - (4,0 \text{ об. \% BS}) - EA$	$y = 0,200 + 0,390x; 0,992$	$y = 0,520 + 0,064x; 0,969$	0,98**

Примечание: \* Р – растворитель из ряда ЭА, (1,0 об. % БС) – ЭА, (4,0 об. % БС) – ЭА,  $c_{Qr} = 5,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л = const, диапазон мольных соотношений Cu(II):Q<sub>r</sub> от 0,4:1 до 4:1, 440 нм, 1,00 см;

Note: \* P - solvent from EA, (1.0 vol.% BS) – EA, (4.0 vol.% BS) – EA,  $c_{Qr} = 5.0 \cdot 10^{-5}$  mol/l = const, the range of mole ratios of Cu(II):Q<sub>r</sub> is changed from 0.4:1 to 4:1, 440 nm, 1.00 cm,

\*\* the range of Cu(II):Q<sub>r</sub> ratios from 0.4:1 to 2:1

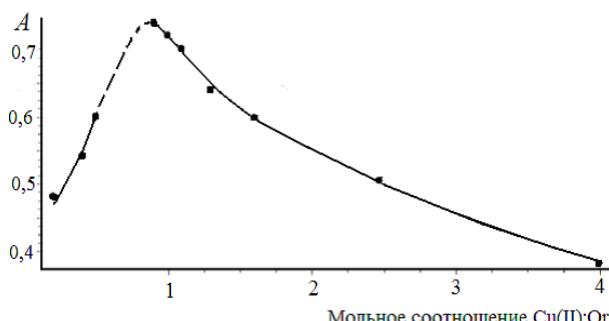


Рис. 4. Кривая насыщения оптической плотности для системы  $Cu(CF_3COO)_2 - Q_r - BS$ ,  $c_{Qr} = 5,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л = const, 440 нм, 1,00 см

Fig. 4. The saturation curve of optical density for the system  $Cu(CF_3COO)_2 - Q_r - BS$ ,  $c_{Qr} = 5.0 \cdot 10^{-5}$  mol/l = const, 440 nm, 1.00 cm

Соотношение Cu(II):Q<sub>r</sub> в комплексных соединениях, приготовленных на основе этилацетата и в смешанных растворителях с малым содержанием бутанола-1, определено методом изомолярных серий. Пример одной из диаграмм для системы  $(CF_3COO)_2Cu - Q_r - EA$  приведен на рис. 6. Для построения зависимостей из растворов трифторацетата меди и кверцетина с равной концентрацией каждого из веществ, приготовлены серии растворов. Общая концентрация реагентов в

растворах была постоянной. Мольное соотношение Cu(II):Q<sub>r</sub> изменялось от 0:10 до 10:0. Зарегистрированы оптические плотности растворов в области максимума полосы поглощения комплексного соединения. Полученные зависимости уширены и смещены в область большей концентрации трифторацетата меди. Это подтверждает факт существования в растворах, по крайней мере, двух видов комплексных соединений с мольными соотношениями Cu(II):Q<sub>r</sub>, равными 2:1 и 1:1.

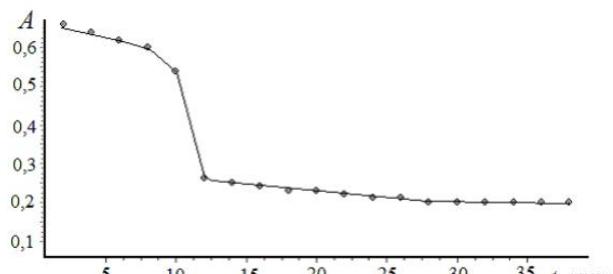


Рис. 5. Зависимость  $A=f(t)$  для системы  $(CF_3COO)_2Cu - Q_r - BS$  при мольном соотношении Cu(II):Q<sub>r</sub>, равном 1,2:1,  $c_{Qr} = 5,00 \cdot 10^{-5}$  моль/л = const, относительно BS, 440 нм, 1,00 см

Fig. 5. The dependence  $A = f(t)$  for system  $(CF_3COO)_2Cu - Q_r - BS$  at a molar ratio of Cu(II):Q<sub>r</sub>, equal to 1.2: 1,  $c_{Qr} = 5.00 \cdot 10^{-5}$  mol/l = const, with respect to BS, 440 nm, 1.00 cm

В соответствии с методом Асмуса построены зависимости

$$\frac{1}{V_{Cu(II)}^n} = f\left(\frac{1}{m_A}\right),$$

где  $V_{Cu(II)}$  – объем раствора трифторацетата меди,  $n$  – простое целое число, оно соответствует мольному соотношению  $Cu(II):Q_r$ , определяется из зависимости, характеризующейся наибольшим коэффициентом линейности,  $n = 1,2,3,4$ ;  $m_A = A_{440}/l$ ,  $A_{440}$  – оптическая плотность при длине волны 440 нм;  $l$  – толщина кюветы, мм. Пример зависимостей для одной из систем приведен на рис. 7. Уравнения и коэффициенты линейности зависимостей для других систем представлены в табл. 2.

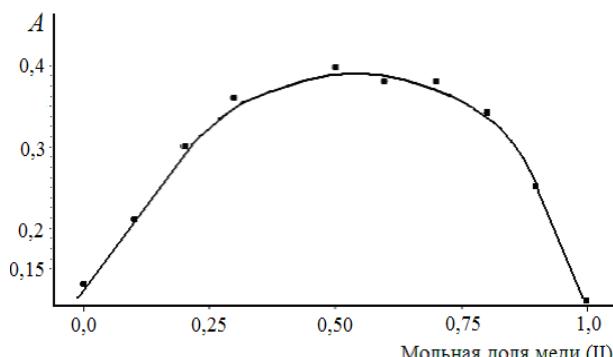


Рис. 6. Изомолярная диаграмма для системы  $Cu(CF_3COO)_2 - Q_r - EA$ ,  $c_{Q_r} = c_{Cu(II)} = 1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л = const., 440 нм, 1,00 см  
Fig. 6. Isomolar diagram for system  $Cu(CF_3COO)_2 - Q_r - EA$ ,  $c_{Q_r} = c_{Cu(II)} = 1,0 \cdot 10^{-4}$  mol/l = const., 440 nm, 1.00 cm

Из величины коэффициентов линейности зависимостей следует, что в системах в области молярных соотношений  $Cu(II):Q_r$  от 0,4:1 до 4:1 преобладают комплексные соединения с соотношением  $Cu(II):Q_r$ , равным 1:1. Однако отметим, что меньшая величина максимального в каждом столбце табл. 2 коэффициента линейности соответствует зависимости, построенной для системы, приготовленной на основе этилацетата. Для него в

**Уравнения зависимостей  $\frac{1}{V_{Cu(II)}^n} = f\left(\frac{1}{m_A}\right)$  и коэффициенты линейности для системы  $(CF_3COO)_2Cu - Q_r - P^*$**

**Table 2. The equations of  $\frac{1}{V_{Cu(II)}^n} = f\left(\frac{1}{m_A}\right)$  dependencies and coefficients of linearity for the system  $(CF_3COO)_2Cu - Q_r - P^*$**

Значение $n$	Система		
	$(CF_3COO)_2Cu - Q_r - EA$	$(CF_3COO)_2Cu - Q_r - (1,0 \text{ об. \% BS}) - EA$	$(CF_3COO)_2Cu - Q_r - (4,0 \text{ об. \% BS}) - EA$
1	$y = -0,25 + 0,054x, 0,974$	$y = -1,10 + 0,103x, 0,989$	$y = -1,31 + 0,116, 0,990$
2	$y = -1,06 + 0,097x, 0,932$	$y = -3,03 + 0,214x, 0,931$	$y = -3,64 + 0,252x, 0,970$
3	$y = -1,90 + 0,15x, 0,862$	$y = -6,0 + 0,393x, 0,861$	$y = -7,42 + 0,486x, 0,929$
4	$y = -2,99 + 0,22x, 0,791$	$y = -11,4 + 0,744x, 0,804$	$y = -14,5 + 0,933x, 0,891$

Примечание: \* Р – растворитель из ряда ЭА, (1,0 об. % БС) – ЭА, (4,0 об. % БС) – ЭА,  $c_{Q_r} = 5,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л = const, 440 нм, 1,00 см,  $n$  – простое целое число в уравнении Асмусса

Note: \* P - solvent EA, (1.0 vol.% BS) – EA, (4.0 vol.% BS) - EA,  $c_{Q_r} = 5.0 \cdot 10^{-5}$  mol/l = const, 440 nm, 1.00 cm,  $n$  – simple integer number in the Asmus's equation

наибольшей степени характерна неоднородность, связанная с образованием нескольких видов комплексных соединений. С увеличением доли бутанола-1 величина максимального коэффициента линейности увеличивается, что можно связать с увеличением однородности систем, связанной с преобладанием одного вида комплексных соединений.

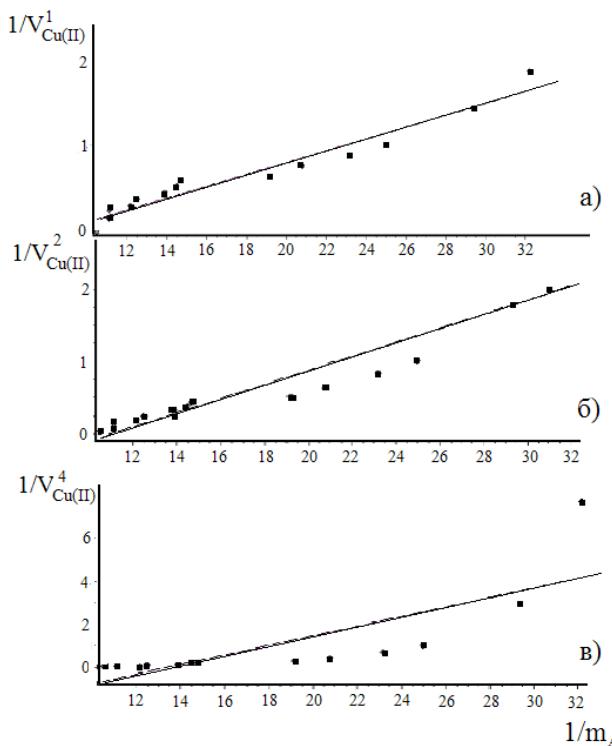


Рис. 7. Определение состава комплексных соединений в координатах уравнения Асмусса для системы  $Cu(CF_3COO)_2 - Q_r - EA$ ,  $n$  равно: а) 1; б) 2; в) 4; относительно ЭА,  $c_{Q_r} = 5,00 \cdot 10^{-5}$  моль/л = const., 440 нм, 1,00 см  
Fig. 7. The determination of composition of the complex compounds in the coordinates of Asmus equation for system of  $Cu(CF_3COO)_2 - Q_r - EA$ ,  $n$  is: a) 1; b) 2; c) 4; with respect to EA,  $c_{Q_r} = 5.00 \cdot 10^{-5}$  mol/l = const., 440 nm, 1.00 cm

**Таблица 2**

Таким образом, данный метод подтвердил полученные ранее результаты, показывающие, что в системах наряду с комплексом 1:1 присутствуют комплексы с соотношением Cu(II):Q<sub>r</sub>, равным 2:1. Вероятность их образования увеличивается с уменьшением в системах доли бутанола-1.

Константы устойчивости комплексных соединений определены методом Бенеши-Гильдебранда [12]. Метод применим в случае, когда реагент или комплексообразователь находится в растворе в избытке. Определение основано на использовании одноименного уравнения

$$\frac{c_1 \cdot l}{A} = \frac{1}{\varepsilon} + \frac{1}{K \cdot \varepsilon} \cdot \frac{1}{c_2},$$

где  $c_1$  и  $c_2$  – концентрации реагирующих веществ, моль/л;  $A$  – оптическая плотность раствора в области максимума полосы поглощения комплексного соединения;  $l$  – толщина поглощающего слоя, см;  $\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения, моль<sup>-1</sup>·л·см<sup>-1</sup>;  $K$  – константа устойчивости комплексного соединения. Зависимость  $\frac{c_1 l}{A} = f\left(\frac{1}{c_2}\right)$  выражается прямой линией. Графически константу определяют по точке пересечения прямой с осью абсцисс. В этой точке приведенное выше уравнение имеет вид:

$$0 = \frac{1}{\varepsilon} + \frac{1}{\varepsilon K(c_2)}, \quad \text{откуда } K = -\frac{1}{c_2}.$$

Если комплекс имеет состав 1:2, то  $K$  определяют из уравнения

$$\frac{c_1 \cdot l}{A} = \frac{1}{\varepsilon} + \frac{1}{K \cdot \varepsilon \cdot (c_2)^2}.$$

Для реализации метода были приготовлены серии растворов с постоянной концентрацией кверцетина и переменной концентрацией трифторацетата меди. Измерена оптическая плотность растворов при длине волны в области максимума полосы поглощения комплексных соединений. В

табл. 3 приведены уравнения зависимостей Бенеши-Гильдебранда:

$$\frac{c_{Q_r} l}{A_{440}} = f\left(\frac{1}{c_{Cu(II)}^n}\right),$$

где  $c_{Q_r}$  – концентрация кверцетина, моль/л, она была постоянной во всех растворах серии;  $c_{Cu(II)}$  – концентрация трифторацетата меди, моль/л;  $n$  – простое целое число, равное 1 или 2, оно соответствует мольному соотношению Cu(II):Q<sub>r</sub>;  $A_{440}$  – оптическая плотность растворов при длине волны 440 нм;  $l$  – толщина кюветы, см. Также в таблицу включены коэффициенты линейности уравнений и константы устойчивости комплексных соединений, полученные для систем с различными мольными соотношениями Cu(II):Q<sub>r</sub> при значениях  $n$ , равных 1 и 2. Константы устойчивости рассчитаны из уравнений как частное от деления свободного члена уравнения на коэффициент при переменной  $\frac{1}{c_{Cu(II)}^n}$ .

Таким образом, показано, что в системе (CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Cu – Q<sub>r</sub> – ЭА при избыточной концентрации трифторацетат меди образует комплексные соединения с кверцетином с соотношениями Cu(II):Q<sub>r</sub>, равными 1:1 и 2:1. Область существования каждой из форм комплексного соединения зависит от мольного соотношения Cu(II):Q<sub>r</sub> и концентрации реагентов в растворе. Введение в систему полярного бутанола-1 приводит к смещению равновесия в сторону преимущественного образования комплексов с соотношением Cu(II):Q<sub>r</sub>, равным 1:1. В бутаноле-1 и в смешанных растворителях с увеличением содержания бутанола-1 комплексные соединения характеризуются ограниченной растворимостью. Кроме того, они неустойчивы вследствие протекания окислительно-восстановительной реакции.

Таблица 3

Уравнения зависимостей* $\frac{c_{Q_r} l}{A_{440}} = f\left(\frac{1}{c_{Cu(II)}^n}\right)$ , коэффициенты линейности и значения констант устойчивости комплексных соединений для $n=1$ и $2$ ( $S_r = 0,03$ ; $n = 3$ )			
Mольное соотношение Cu(II):Q <sub>r</sub>	(CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Cu – Q <sub>r</sub> – ЭА	(CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Cu – Q <sub>r</sub> – (1,0 об. % БС) – ЭА	(CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Cu – Q <sub>r</sub> – (4,0 об. % БС) – ЭА
1:1 (n = 1)	y = 2,4 + 0,036x, 0,976 <b>K = 6,7·10<sup>3</sup> л/моль</b>	y = 0,50 + 0,0020x, 0,989 <b>K = 2,5·10<sup>4</sup> л/моль</b>	y = 0,60 + 0,0020x, 0,990 <b>K = 3,0·10<sup>4</sup> л/моль</b>
2:1 (n = 2)	y = 5,7 + 0,0080x, 0,943 <b>K<sub>1,2</sub> = 5,2·10<sup>8</sup> л/моль</b>	y = 0,7 + 0,00x, 0,931 константа не рассчитывается	y = 0,7 + 0,00x, 0,969 константа не рассчитывается

Примечание: \*в уравнениях не отражены показатели степени

Note: \* indexes are not reflected in equations

## ЛИТЕРАТУРА

1. Balogh-Hergovich E., Kaizer J., Speier G.J. // Molecular Catalysis A: Chemical. 2000. V. 159. P. 215 - 224.
2. Рошаль А.Д., Сахно Т.В. // Вестн Харьков. национал. ун-та. 2001. № 532. Химия. В. 7 (30). С. 123 – 129;  
Roshal A.D., Sakhno T.V. // Vest.. Kharkov Nat. Univer. 2001. N 532. Chemistry. V. 7 (30). P. 123 – 129 (in Russian).
3. Копач М., Копач С., Скуба Э. // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74. № 6. С. 1035 – 1038;  
Kopach M., Kopach S., Scuba E. // Zhurn. Obshchey Khimii. 2004. V. 74. N 6. P. 1035 – 1038 (in Russian).
4. De Souza Rubens F.V., De Giovani Wagner F. // Spectrochimica Acta. Part A. 2005. V. 61. N 9. P. 1985 - 1990.
5. Трофимова Н.Н., Бабкин В.А., Вакульская Т.И., Чупарина Е.В. // Химия растит. сырья. 2012. № 2. С. 51 – 62;  
Trofimova N.N., Babkin V.A., Vakulskaya T.I., Chuparina E.V. // Khimiya rast. syrya. 2012. N 2. P. 51–62 (in Russian).
6. Тараковский Ю.С., Ким Ю.А., Абдрасилов Б.С., Музрафов Е.Н. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. Пущино: Synchrobook. 2013. 310 с.;  
Tarakhovsky Yu.S., Kim Yu.A., Abdrasilov B.S., Muzafov E.N. Flavonoids: biochemistry, biophysics and medicine. Pushchino: Synchrobook. 2013. 310 p. (in Russian).
7. Серова В.Н. Оптические и другие материалы на основе прозрачных полимеров. Казань: КГТУ. 2010. 540 с.;  
Serova V.N. Optical and other materials on the basis of transparent polymers. Kazan: KSTU. 2010. 540 p. (in Russian).
8. Смагин В.П. // Обзорный журнал по химии. 2013. Т. 3. № 2. С. 180 – 195;  
Smagin V.P. // Review Journal of Chemistry. 2013. V. 3. N 2. P. 163–177.
9. Смагин В.П. Физико-химические основы формирования и свойства оптически прозрачных металлоксодержащих полимерных материалов. Автореф. дис.... д.х.н. Томск: ТГУ. 2013. 45 с.;  
Smagin V.P. Physico-chemical bases of formation and properties of optically transparent metal-polymer materials. Extended abstract of doctor dissertation on chemical science. Tomsk: TSU. 2013. 45 p. (in Russian).
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химии. М.: Мир. 1976. С. 237;  
Gordon A., Ford R. Sputnik of chemistry. M.: Mir. 1976. P. 237 (in Russian).
11. Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия. 1976. 376 с.;  
Bulatov M.I., Kalinkin I.P. Practical Guide on photocolorimetry and spectrophotometric methods of analysis. L.: Khimiya. 1976. 376 p. (in Russian).
12. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия. 1985. 248 с.;  
Sverdlova O.V. Electronic spectra in organic chemistry. L.: Khimiya. 1985. 248 p. (in Russian).
13. Смагин В.П., Булгакова Ю.С., Зяблицкая В.А. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 3. С. 446 – 452;  
Smagin V.P., Bulgakova Yu.S., Zyablitetskaya V.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. N 3. P. 392–397.
14. Егорова Е.М. Ноночастицы металлов в растворах: биохимический синтез, свойства и применение. Автореф. дис. ... д.х.н. Москва: МГАТХТ им. М.В. Ломоносова. 2011. 53 с.;  
Egorova E.M. Nono-particles of metals in solutions: biochemical synthesis, properties and applications. Extended abstract of doctor dissertation on chemical science. Moscow: MGATHT by M.V. Lomonosov. 2011. 53 p. (in Russian).

Кафедра аналитической химии

УДК 661.8

**Н.П. Шабельская\*, Л.А. Шилкина\*\*, М.В. Таланов\*\*, А.К. Ульянов\*****ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ШПИНЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ СОЛЕЙ  
В СИСТЕМЕ  $Ni_xCu_{1-x}Fe_{2x}Cr_{2(1-x)}O_4$  ( $x = 0.0, 0.3, 1.0$ )**

(\*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,

\*\*Южный Федеральный университет)

e-mail: nina\_shabelskaya@mail.ru

*В ходе изучения процессов фазообразования в реакции разложения нитратов никеля (II), меди (II), хрома (III), соответствующих соотношению переходных металлов в твердом растворе  $Ni_xCu_{1-x}Fe_{2x}Cr_{2(1-x)}O_4$  с параметром состава  $x = 0.0; 0.3; 1.0$ , установлено, что для составов, содержащих катионы  $Ni^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , полнота протекания процесса выше. Полученные данные могут быть использованы для выбора условий синтеза Cr-содержащих шпинелей. Высказано предположение о стабилизирующем влиянии характера распределения катионов по узлам кристаллической решетки на процесс шпинелеобразования в сложном твердом растворе.*

**Ключевые слова:** ферриты, хромиты, синтез сложных оксидных шпинелей**ВВЕДЕНИЕ**

Сложные оксидные системы со структурой шпинели на основе хромитов переходных металлов на протяжении ряда лет являются объектом интенсивного исследования благодаря удачному сочетанию важных технологических свойств – магнитных, электрических, каталитических [1, 2]. Технологические операции синтеза хромитов и ферритов со структурой шпинели требуют, как правило, использования высокотемпературной термообработки и сложного аппаратурного обеспечения. При этом применяют как традиционные методы – керамический (из оксидов металлов) [3, 4], разложения гидроксидов [5] и солей [6], так и относительно новые. Например, при синтезе феррита никеля (II) используют гидротермальные методы [7], микроволновое воздействие [8]; для получения мелкокристаллических образцов – метод разложения органического компонента реакционной смеси, в качестве которого используют, например, глицин [9], лимонную кислоту [10], мочевину [11]. Попытки синтеза в аналогичных условиях хромитов переходных элементов не всегда бывают успешны – часто среди продуктов синтеза оказываются фазы исходных оксидов или делофассита  $CuCrO_2$  ( $Cu_2Cr_2O_4$ ) [12]. Целью данной работы являлось исследование процессов формирования структуры шпинели в системе  $CuO-NiO-Fe_2O_3-Cr_2O_3$  при различном содержании компонентов в ходе реакции разложения солей.

**МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Для приготовления образцов смешивали растворы нитратов железа (III), хрома (III), никеля (II), меди (II) с концентрацией 0,5–1,5 моль/л, помещали в водный раствор аммиака, поддерживая значения pH в интервале 7,5–8, затем смешивали с водным раствором полиакриламида и подвергали термообработке до полного разложения органической составляющей. В ходе протекающей реакции наблюдали выделение газов, свечение. Образцы имели вид мелкокристаллических порошков.

Фазовый состав изучали на рентгеновских дифрактометрах STOE IPDS II (использовали Cu-К $\alpha$  излучение) и ДРОН-3 (Со-К $\alpha$  излучение). Уточнение структуры фаз, входящих в образцы, проводили по рефлексам 220, 311, 222, 422, 440. Фотографии образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе на базе кафедры неорганической химии 1 (Технический университет г. Дрезден (Германия)) и в ЦКП «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) им. М.И. Платова.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

На рентгенограмме образца 1 ( $x = 0,0$ ) (рис. 1а) выявлены линии, соответствующие шпинели состава  $CuCr_2O_4$ . Ее количество составляет порядка 10%. Основными фазами являются оксиды  $CuO$  и  $Cr_2O_3$ .

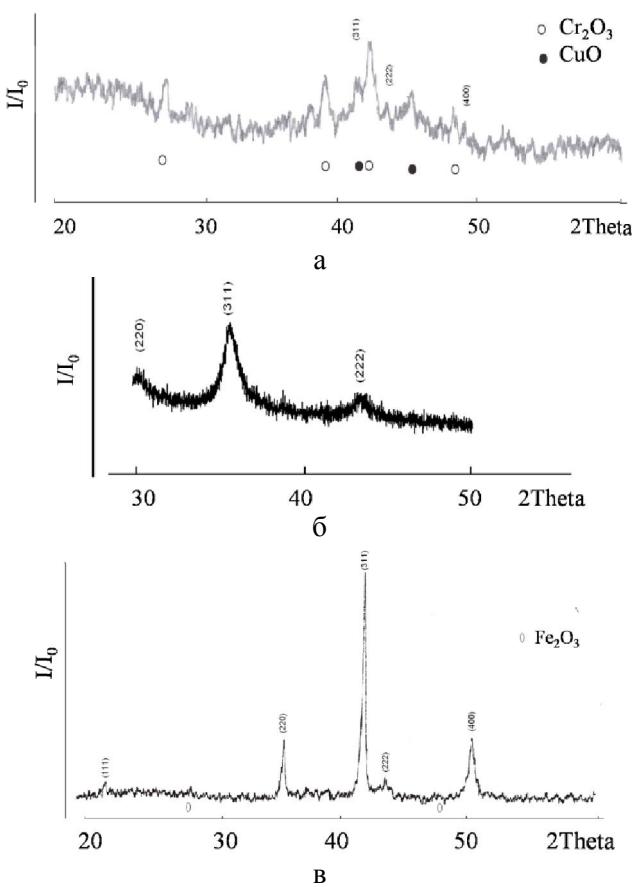
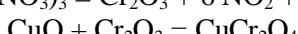
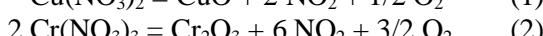


Рис. 1. Рентгенограммы образцов: а – хромит меди (II); б – феррит-хромит никеля (II)-меди (II); в – феррит никеля (II).

Индексированы линии, принадлежащие шпинели  
Fig.1. X-ray patterns of samples: a – chromite of copper (II); б – ferrite-chromite of nickel (II)-copper (II); в – ferrite of nickel (II).

Indexes are given for lines belonging to a spinel

Фазообразование в системе, по-видимому, может быть описано следующими реакциями:



В полученном образце фаза шпинели окристаллизована недостаточно для анализа параметров решетки. Материал высокопористый (рис. 2).

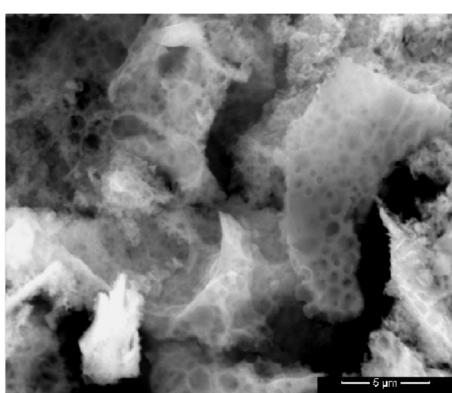
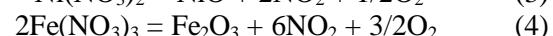


Рис. 2. Микрофотография образца, полученного разложением нитратов меди (II) и хрома (III)

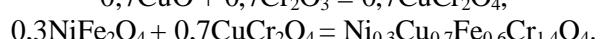
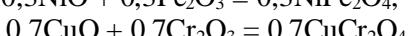
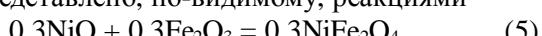
Fig. 2. The microphoto of sample received by decomposition of nitrates of copper (II) and chrome (III)

На рентгенограмме образца 2 ( $x = 0.3$ ) (рис. 1б) выявлены линии, соответствующие твердому раствору, кристаллизующемуся в структуре шпинели.

В ходе термообработки смеси исходных веществ протекает процесс разложения нитратов металлов с образованием соответствующих оксидов по реакциям (1, 2) и (3, 4):



Далее фазообразование в системе может быть представлено, по-видимому, реакциями



Рассчитанные параметры решетки шпинели приведены в таблице. Полученный материал имеет вид плава с включениями мелких кристаллов с размерами приблизительно от 80 до 170 нм (рис. 3).

**Таблица 1**

**Параметры решетки и фазовый состав синтезированных материалов в системе  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_4 \text{Cr}_{2(1-x)}\text{O}_4$**   
**Table 1. The lattice parameters and phase composition of the synthesized materials in  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{Cr}_{2(1-x)}\text{O}_4$  system**

x	Параметр решетки шпинели, Å	Примесные фазы	
0.0	не определяется	CuO	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
0.3	8,3219		-
1.0	8,3400	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	

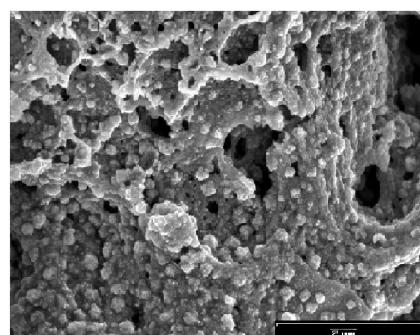
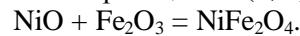


Рис. 3. Микрофотография образца, полученного разложением нитратов меди (II), никеля (II), железа (III) и хрома (III)

Fig. 3. The microphoto of sample received by decomposition of nitrates of copper (II), nickel (II), iron (III), chrome (III)

Из анализа рентгенограммы образца 3 ( $x = 1.0$ ) (рис. 1в) следует, что основной фазой является шпинель состава  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . В следовых количествах присутствует  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Фазообразование в системе, по-видимому, может быть описано реакциями (4, 5) и:



Материал высокопористый (рис. 4).

При анализе полученных результатов следует предположить, что в процессах формирования структуры по типу разложения солей значительную роль играет фактор стабилизации катионов в узлах образующейся кристаллической ре-

шетки шпинели. В пользу такого предположения свидетельствует тот факт, что формирование феррита никеля (II) практически полностью завершено. При этом согласно [13], ионы  $\text{Ni}^{2+}$  стремятся занять В-узлы, а катионы  $\text{Fe}^{3+}$  не имеют предпочтения к стабилизации в А- или В-позициях кристаллической решетки шпинели. Вследствие этого отсутствует конкуренция в размещении ионов и формирование структуры шпинели успешно завершается в рассматриваемых условиях.

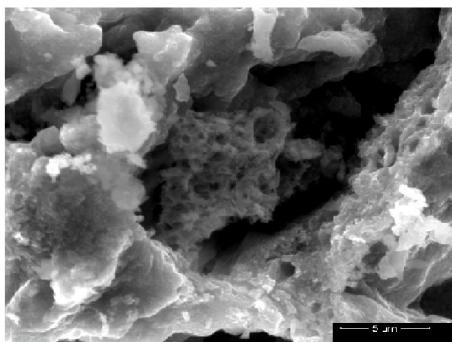


Рис. 4. Микрофотография образца, полученного разложением нитратов никеля (II) и железа (III)

Fig. 4. The microphoto of sample received by decomposition of nitrates of nickel (II) and iron (III)

Образование твердого раствора на основе феррита никеля (II) и хромита меди (II) также завершено в условиях эксперимента. При этом, по-видимому, в первую очередь образуется  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  в соответствии с уравнением (5). Вероятно, образовавшийся  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  в данном случае играет роль зародыша формирования структуры шпинели в сложном твердом растворе, содержащем хромит меди (II). На основе анализа полученных экспериментальных данных можно предположить, что замена части ионов  $\text{Fe}^{3+}$  на  $\text{Cr}^{3+}$  не приводит к изменению характера распределения катионов: рассчитанный [14] параметр обращенности  $\lambda = 0,44$  предполагает следующую формулу сложного феррита-хромита никеля-меди ( $\text{Cu}_{0,56}\text{Fe}_{0,44})[\text{Ni}_{0,3}\text{Cu}_{0,14}\text{Fe}_{0,16}\text{Cr}_{1,4}]\text{O}_4$ , с размещением всех  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  (и частично  $\text{Cu}^{2+}$ , имеющих меньшие значения энергии стабилизации в окта-узлах [13]), в В-позициях.

При формировании хромита меди (II) в данных условиях не удается получить однофазный образец: структура шпинели  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  сформирована частично. Это может быть связано с наличием конкуренции в размещении в узлах кристаллической решетки ( $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  имеют тенденцию к стабилизации в В-позициях), вследствие чего возникают дополнительные кинетические затруднения для формирования однофазной структуры.

Выявленные закономерности могут служить ориентиром для выбора технологических приемов

синтеза Cr-содержащих шпинелей: по-видимому, формирование структуры будет протекать легче, если в системе присутствует соединение, способное выступать зародышем образующейся фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта DAAD и Министерства образования Российской Федерации по программе «Михаил Ломоносов».

Авторы выражают благодарность заведующему кафедрой неорганической химии 1 Технического университета г. Дрезден С. Каскелю и доценту этой кафедры И. Сенковской за помощь в проведении исследования.

## ЛИТЕРАТУРА

- Гордина Н.Е., Ильин А.А., Ильин А.П., Орлова М.В., Смирнов Н.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технологии. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 86-90; *Gordina N.E., Ilin A.A., Ilin A.P., Orlova M.V., Smirnov N.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N. 5. P. 86-90 (in Russian).*
- Дубова И.А., Ильин А.А., Ильин А.П., Румянцев Р.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технологии. 2012. Т. 55. Вып. 10. С. 62-64; *Dubova I.A., Ilin A.A., Ilin A.P., Rumyantsev R.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 10. P. 62-64 (in Russian).*
- Kim J.S., Lee K.H., Cheon C.I. // J. Electroceram. 2009. V. 22. P. 233-237.
- Шабельская Н.П., Иванов В.В., Таланов В.М., Резниченко Л.А., Таланов М.В., Ульянов А.К. // Стекло и керамика. 2014. № 1. С. 20-24. *Shabel'skaya N.P., Ivanov V.V., Talanov V.M., Reznichenko L.A., Talanov M.V., Ul'yanov A.K. // Glass and Ceramics. 2014. V. 71. N. 1-2. P. 18-22.*
- Gunjakar J.L., More A.M., Gurav K.V., Lokhande C.D. // Applied Surface Science. 2008. V. 254. P. 5844-5848.
- Padmanaban N., Avasthi B. N., Ghose J. // J. Solid State Chem. 1990. V. 86. P. 286-292.
- Chen L., Shen Y., Bai J. // Materials Letters. 2009. V. 63. P. 1099-1101.
- Bousquet-Berthelin C., Chaumont D., Stuerga D. // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. P 616-622.
- Priyadharsini P., Pradeep A., Chandrasekaran G. // J. Magnetism and Magnetic Materials. 2009. V. 321. P. 1898-1903.
- Zhang H.E., Zhang B.F., Wang G.F., Dong X.H., Gao Y. // J. Magnetism and Magnetic Materials. 2007. V. 312. P. 126-130.
- Ramalho M. A. F., Gama L., Antonio S. G., Paiva-Santos C.O., Miola E.J., Kiminami R.H.G.A., Costa A.C.F.M. // J. Mater Sci. 2007. V. 42. P. 3603-3606.
- Li D., Fang X., Deng Z., Zhou S., Tao R., Dong W., Wang T., Zhao Y., Meng G., Zhu X. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. P. 4910-4915.
- Таланов В.М. Энергетическая кристаллохимия много-подрешеточных кристаллов. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростов. ун-та. 1986. 160 с.; *Talanov V.M. Power crystal chemistry of multisublattice crystals. Rostov-on-Don: Izd-vo Rostov University. 1986. 160 p.*
- Шабельская Н.П. // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 11. С. 1-5; *Shabel'skaya N.P. // Neorg. Materialy. 2014. V. 50. N 11. P. 1-5 (in Russian).*

**Ю.В. Матвейчук, К.А. Визгунов**

## **ВЛИЯНИЕ ОЧЕРЕДНОСТИ СМЕШЕНИЯ РЕАГЕНТОВ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОСНОВНЫХ СУЛЬФАТОВ И КАРБОНАТОВ НИКЕЛЯ(II)**

(Могилевский государственный университет продовольствия)  
e-mail: Yu\_Matveychuk@mail.ru

*Методами ИК-Фурье-спектрометрии и TG/DTA-анализа изучено влияние очередности смешения реагентов ( $\text{NaOH} \rightarrow \text{NiSO}_4$  или  $\text{NiSO}_4 \rightarrow \text{NaOH}$ ) на состав и термическое разложение основных сульфатов и карбонатов никеля(II).*

**Ключевые слова:** основные сульфаты и карбонаты никеля(II), TG/DTA-анализ, ИК-Фурье-спектрометрия

### **ВВЕДЕНИЕ**

Одним из основных способов получения оксидов металлов является термолиз их гидроксидов, оксалатов, карбонатов, основных карбонатов и др. [1]. Оксид никеля(II) используется в качестве исходного вещества для получения солей никеля и никельсодержащих катализаторов, ферритов, пигмента для стекла, глазурей, керамики, в электронике, для производства фотоэлектрохимических устройств и др. [2, 3]. Кроме того, осаждение тяжелых металлов в виде гидроксидов, карбонатов, основных солей до сих пор используется в качестве способа очистки сточных вод гальванических производств [4]. Полученные отходы перерабатывают, используя высокотемпературный обжиг.

Получение гидроксида никеля, имеющего сравнительно низкую температуру разложения, 288 °C, из растворов хлоридов, сульфатов, нитратов металлов зачастую приводит к образованию основных солей, особенно сильно это проявляется для сульфатов. На состав образующихся осадков влияет ряд факторов, среди которых важное значение имеют очередьность смешения растворов и соотношение реагентов. Состав осадка будет определять его термическое разложение [5].

Цель работы – исследование очередности смешения реагентов ( $\text{NaOH} \rightarrow \text{NiSO}_4$  или  $\text{NiSO}_4 \rightarrow \text{NaOH}$ ) на состав и термическое разложение осадков с общей формулой  $n\text{NiSO}_4 \cdot x\text{NiCO}_3 \cdot m\text{Ni(OH)}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ .

### **МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Реактивы: 7-водный сульфат никеля (II) «ч.д.а.», хлорид натрия «х.ч.», 2-водный хлорид бария «х.ч.», оксид никеля(II) «ч.д.а.», гидроксид натрия, трилон Б, сульфат магния (фиксаналы), раствор аммиака «ос.ч.», хлорид аммония «ч.д.а.», эриохром черный Т «ч.д.а.», основной карбонат никеля(II) «ч.».

Для исследований использовали образцы основных сульфатов, полученные следующим образом: в растворы сульфата никеля(II) из бюретки медленно, по каплям, прибавляли раствор гидроксида натрия ( $\text{NaOH} \rightarrow \text{NiSO}_4$ ); в раствор гидроксида натрия из бюретки таким же образом прибавляли раствор сульфата никеля(II) ( $\text{NiSO}_4 \rightarrow \text{NaOH}$ ). Осаджение проводили при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки ММ5. При обеих очередностях смешения реагентов контролировали pH с помощью цифрового ионометра И-160 (электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М3, измерительный электрод – стеклянный ЭСЛ-43-07). При очередности смешения реагентов  $\text{NaOH} \rightarrow \text{NiSO}_4$  осуществляли отбор проб с целью контроля концентрации  $\text{Ni}^{2+}$  в растворе. Определение концентрации  $\text{Ni}^{2+}$  в исходном растворе и в процессе осаждения проводили методом обратного комплексонометрического титрования [6].

Осадки отстаивали, затем промывали методом декантации (до отрицательной реакции на сульфат-ионы по хлориду бария), отделяли их от раствора на вакуум-фильтре и сушили в эксикаторе 3 сут, распределив тонким слоем в чашках Петри. Термогравиметрический и дифференциальный-термический анализ (TG/DTA-анализ) образцов проводили на дериватографе NETZSCH STA 409 EP в динамическом режиме при температуре от 20 до 1000 °C, скорость нагрева 5 °C/мин, навеска 46-62 мг, термопара Pt (10 % Rh) – Pt.

Для записи ИК спектров использовали запатентованную методику [7], суть которой состоит в регистрации фонового спектра матрицы-носителя (полимерная пленка, прозрачная в ИК диапазоне), регистрации спектра образца, нанесенного на матрицу-носитель, и получении спектра исследуемого вещества по разности двух вышеуказанных спектров. Пленка должна иметь микрорельеф с глубиной не более 25 мкм на од-

ной стороне. Для записи ИК спектров образцы веществ растирали в фарфоровой ступке и наносили тонким слоем (в виде пудры) с помощью кисточки на полимерную пленку, которую зажимали между пластинками-магнитами с круглыми отверстиями, помещаемыми по ходу светового луча. Спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-02 в диапазоне волновых чисел 2000-400 см<sup>-1</sup> и обрабатывали с помощью прикладной программы SpectraLUM.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты по осаждению Ni<sup>2+</sup> раствором гидроксида натрия (NaOH → NiSO<sub>4</sub> и NiSO<sub>4</sub> → NaOH) представлены на рис. 1, 2.

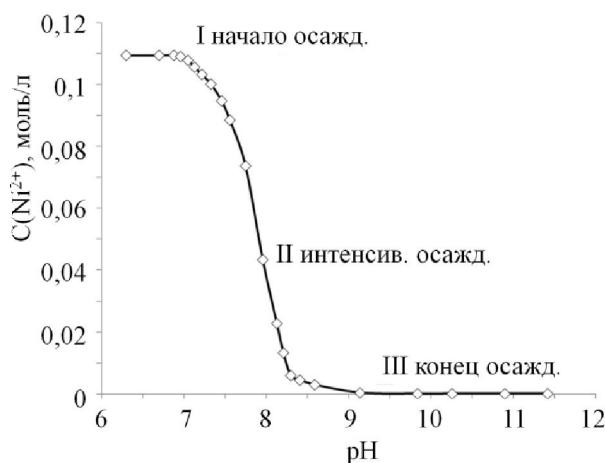


Рис. 1. Кривая осаждения Ni<sup>2+</sup> при очередности смешения реагентов NaOH (0,20 моль/л) → NiSO<sub>4</sub> (70 мл, 0,11 моль/л)  
Fig. 1. The curve of precipitation of Ni<sup>2+</sup> ions at the order of mixing of the reactants NaOH (0.20 mol/l) → NiSO<sub>4</sub> (70 ml, 0.11 mol/l)

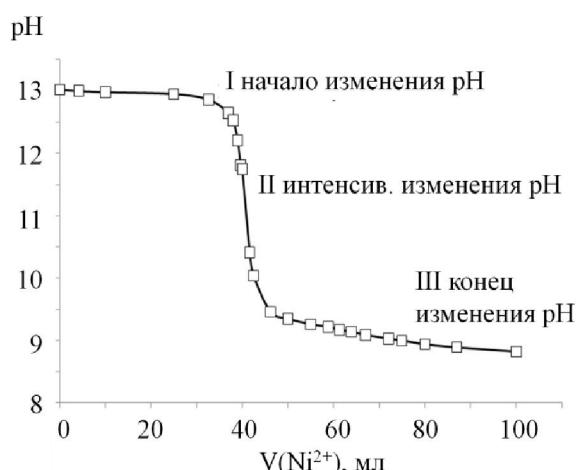


Рис. 2. Кривая осаждения Ni<sup>2+</sup> при очередности смешения реагентов NiSO<sub>4</sub> (0,11 моль/л) → NaOH (40 мл, 0,20 моль/л)  
Fig. 2. The curve of precipitation of Ni<sup>2+</sup> ions at the order of mixing of the reactants NiSO<sub>4</sub> (0.11 mol/l) → NaOH (40 ml, 0.20 mol/l)

Из рис. 1 видно, что ионы Ni<sup>2+</sup> начинают осаждаться при pH 6,96 ± 0,05, диапазон pH интенсивного осаждения составляет от 7,33 до 8,30,

осаждение заканчивается при pH 9,50 ± 0,05 (остаточная концентрация Ni<sup>2+</sup> в растворе менее 0,00005 моль/л).

Результаты ИК-спектрометрического исследования исходных соединений, взятых с отмеченных на рис. 1 и 2 участков, а также промежуточных и конечных соединений представлены в табл. 1 и на рис. 3, 4. Отнесение полос (табл. 2) проводили согласно данным [2, 5, 8-11]. Примерный состав соединений рассчитывали по результатам ИК-спектрометрии и TG/DTA-анализа.

**Таблица 1**  
**Характеристика ИК спектров**  
**Table 1. Characterization of IR spectra**

№ образца*	Полосы, см <sup>-1</sup>	Отнесение**
1, 2, 4, 8-11	1600, 1610	δ(H <sub>2</sub> O)
1, 2, 4, 5, 8-11	1590***, 1477, 1436, 1373, 1372, 1368, 1363, 1344, 1332, 1329	v <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> )
1, 2, 3, 10	1225, 1169, 1100, 1087, 1081, 1071	v <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>antisymmetry</sub>
3	988	v <sub>1</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>symmetry</sub>
1, 2, 3, 10	685, 670, 650, 630, 616, 597	v <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>antisymmetry</sub>
3	480	v <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>symmetry</sub> ·v(Ni—O)
6, 9	1169, 1156, 1085, 1081	δ(OH)
6	1206	δ(OH) (для O <sub>5</sub> H или O <sub>6</sub> H-групп)
4, 5, 8, 9, 11	820, 650, 595, 526, 519	δ(Ni—OH)****
4, 6-9	453, 450, 440	v(Ni—O)

Примечания: \*по рис 3, 4; \*\* δ – деформационные колебания, v – валентные колебания; \*\*\* в ИК спектре соединения 2NiCO<sub>3</sub>·Ni(OH)<sub>2</sub> (230 °C) появление очень слабой полосы 1590 см<sup>-1</sup> обусловлено адсорбцией на его поверхности молекул воды; \*\*\*\*либрационные колебания воды, координационно связанный с металлом в виде OH-групп  
Notes: \* in Fig. 3, 4; \*\* δ – bending vibrations, v – stretching vibrations; \*\*\* in the IR spectrum of 2NiCO<sub>3</sub>·Ni(OH)<sub>2</sub> (230 °C) compound the appearance of very weak band at 1590 cm<sup>-1</sup> is due to adsorption on his surface of water molecules; \*\*\*\* libration vibrations of water coordinated-bounded to the metal in the form of OH-groups

Появление в ИК спектрах (рис. 3, 4) исходных соединений полос поглощения, характерных для валентных колебаний CO<sub>3</sub>-группы, обусловлено согласно [5] достаточно сильно карбонизацией осадков гидроксида никеля или его основного сульфата при контакте с атмосферой, содержащей CO<sub>2</sub>, а также использованием для осаждения раствора гидроксида натрия, содержащего карбонат натрия в качестве примесей.

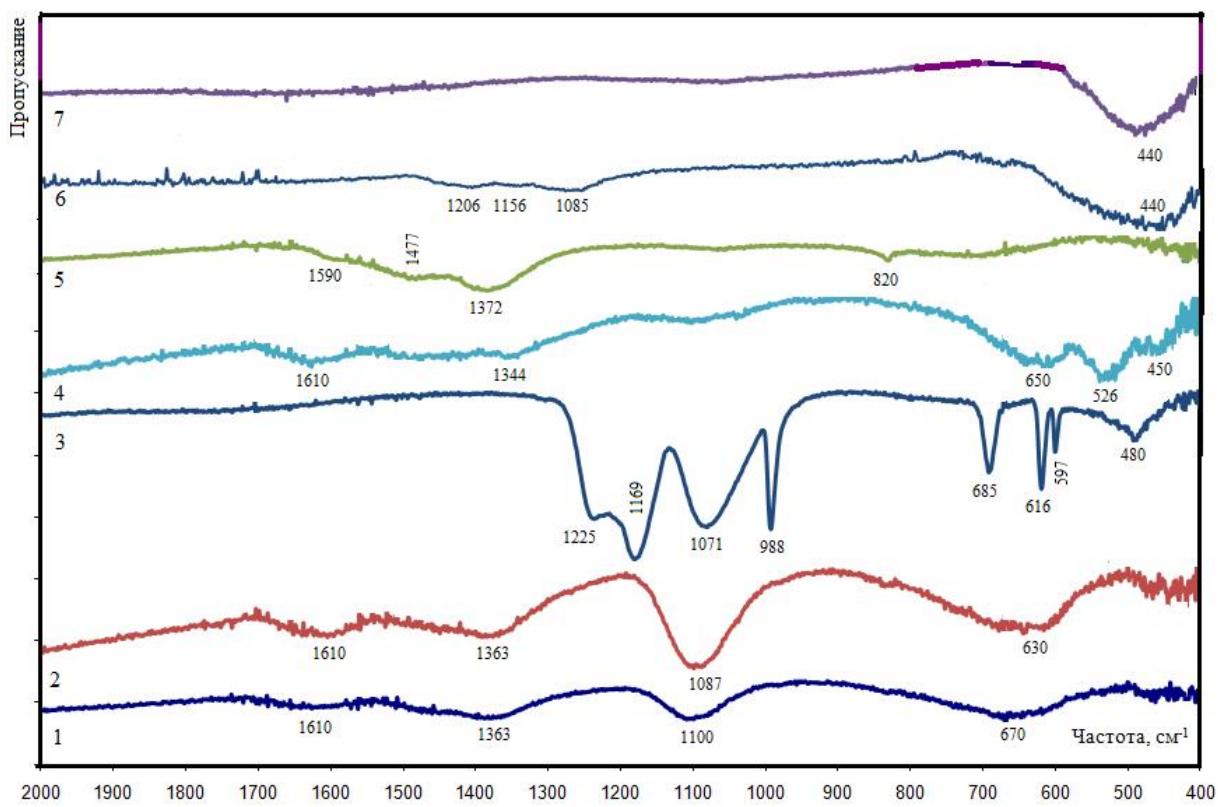


Рис. 3. ИК спектры (очередность смешения  $\text{NaOH} \rightarrow \text{NiSO}_4$ ): 1 – (I начало осаждения), 2 –  $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (II интенсивное осаждение,  $\text{OH}^- : \text{Ni}^{2+} = 1.5:1$ ), 3 –  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{NiO}$ ,  $620^\circ\text{C}$ , 4 –  $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (III конец осаждения,  $\text{OH}^- : \text{Ni}^{2+} = 2:1$ ), 5 –  $2\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni(OH)}_2$ ,  $230^\circ\text{C}$ , 6 –  $\text{Ni(OH)}_2 \cdot 3\text{NiO}$ ,  $400^\circ\text{C}$ , 7 –  $\text{NiO}$ ,  $920^\circ\text{C}$

Fig. 3. IR spectra (at the order of mixing of the reactants  $\text{NaOH} \rightarrow \text{NiSO}_4$ ): 1 – (I the beginning of the precipitation), 2 –  $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (II the intensive precipitation,  $\text{OH}^-:\text{Ni}^{2+} = 1.5:1$ ), 3 –  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{NiO}$ ,  $620^\circ\text{C}$ , 4 –  $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (III the end of the precipitation,  $\text{OH}^-:\text{Ni}^{2+} = 2:1$ ), 5 –  $2\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni(OH)}_2$ ,  $230^\circ\text{C}$ , 6 –  $\text{Ni(OH)}_2 \cdot 3\text{NiO}$ ,  $400^\circ\text{C}$ , 7 –  $\text{NiO}$ ,  $920^\circ\text{C}$

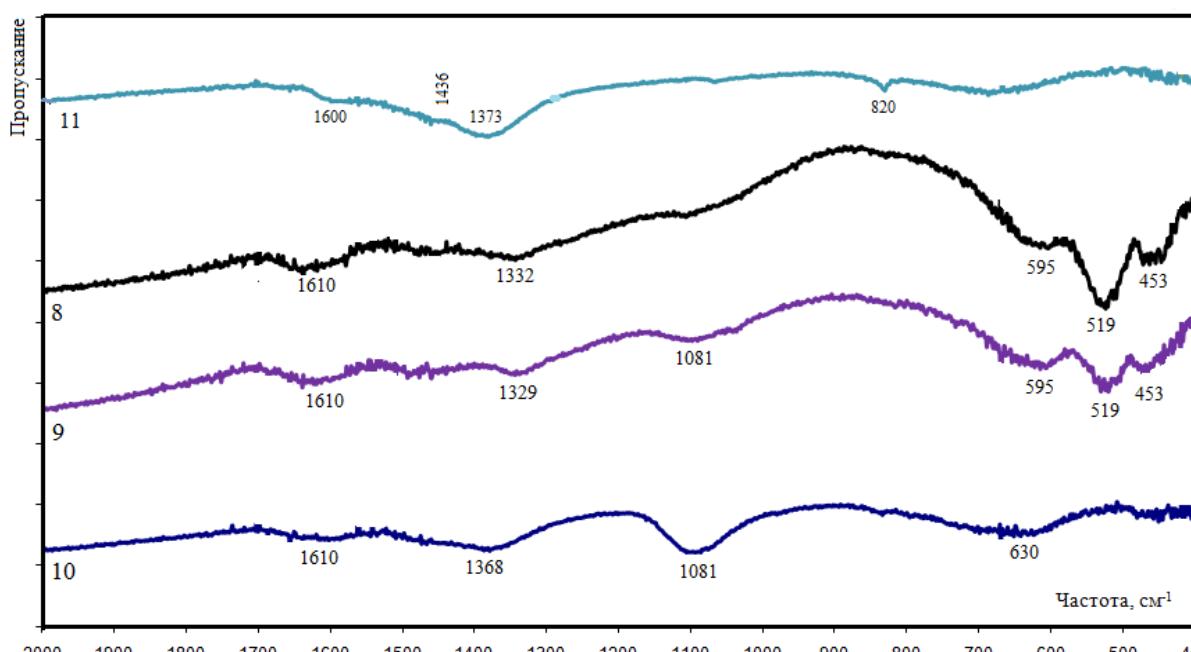


Рис. 4. ИК спектры (очередность смешения  $\text{NiSO}_4 \rightarrow \text{NaOH}$ ): 8 – (I начало изменения pH), 9 –  $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (II интенсивное изменение pH,  $\text{Ni}^{2+}:\text{OH}^- = 1:2$ ), 10 –  $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (III конец изменения pH,  $\text{Ni}^{2+}:\text{OH}^- = 2:1$ ), 11 – основной карбонат никеля, реагент,  $\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni(OH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Fig. 4. IR spectra (at the order of mixing of the reactants  $\text{NiSO}_4 \rightarrow \text{NaOH}$ ): 8 – (I the beginning of the pH variation), 9 –  $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (II the intensive variation of pH,  $\text{Ni}^{2+}:\text{OH}^- = 1:2$ ), 10 –  $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (III the end of the pH variation,  $\text{Ni}^{2+}:\text{OH}^- = 2:1$ ), 11 – basic nickel carbonate, reactive,  $\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni(OH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Согласно [5, 8] полосы в области 1200 и 1170-1050, 650  $\text{cm}^{-1}$  могут относиться не только к валентным колебаниям сульфат-ионов, но и к деформационным колебаниям OH-групп или групп O<sub>5</sub>H, O<sub>6</sub>H. В этом случае на кривых TG/DTA-анализа отсутствуют эндоэффекты и потеря массы при температуре более 750 °C, которые обусловлены удалением SO<sub>3</sub>, что согласуется с данными [2]. Полосы сульфат-ионов в области 1170-1050  $\text{cm}^{-1}$  интенсивные или даже высокоинтенсивные, тогда как полосы OH-групп в этой области, зачастую, низкой интенсивности.

В ИК спектре (рис. 3) соединения Ni(OH)<sub>2</sub>·3NiO, полученного прокаливанием NiCO<sub>3</sub>·2Ni(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O при температуре 400 °C, наблюдается три полосы поглощения 1206, 1156, 1085  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие деформационным колебаниям δ(OH). Согласно [9] набор частот в этой области обусловлен разным состоянием водородных связей в OH-группах прокаленных образцов. В ИК спектре соединения NiSO<sub>4</sub>·6NiO, полученного прокаливанием NiSO<sub>4</sub>·4NiCO<sub>3</sub>·2Ni(OH)<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O при температуре 620 °C, полосы сульфат-ионов 1169 и 1071  $\text{cm}^{-1}$  выражены в виде двух пиков, которые согласно [11] можно отнести к монодентатной координации сульфат-ионов.

На рис. 5 представлены TG/DTA-кривые некоторых из синтезированных образцов. Описание кривых приведено в виде табл. 2.

Удаление физически связанной воды для всех образцов происходит до 125 °C. Термическое разложение основных карбонатов никеля в основном завершается при 300 °C. Прочное удерживание воды (для NiCO<sub>3</sub>·2Ni(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, NiCO<sub>3</sub>·2Ni(OH)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) в виде OH-групп при температуре от 300 до 950 °C (потеря массы около 6 масс.%) указывает на наличие аморфной структуры в образовавшихся оксогидроксидах mNiO·nNi(OH)<sub>2</sub> [5], что подтверждается ИК спектром промежуточного соединения Ni(OH)<sub>2</sub>·3NiO (рис. 3), полученного в результате прокаливания при 400 °C исходного основного карбоната NiCO<sub>3</sub>·2Ni(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (очередность смешения реагентов NaOH → NiSO<sub>4</sub>). Дегидроксилирование и декарбонизация 2NiCO<sub>3</sub>·Ni(OH)<sub>2</sub>, выдержанного при 230 °C в течение 3 ч, практически полностью завершается к 400 °C, в интервале от 400 °C до 500 °C потеря массы составляет 1%.

Согласно [2] разложение смеси NiCO<sub>3</sub> и Ni(OH)<sub>2</sub> завершается к 400 °C. Сульфат-ионы существенно увеличивают температуру разложения основных солей никеля – до 850 °C, что также согласуется с данными [2].

Оксосульфат никеля является промежуточным продуктом термолиза NiSO<sub>4</sub>·5NiCO<sub>3</sub>.

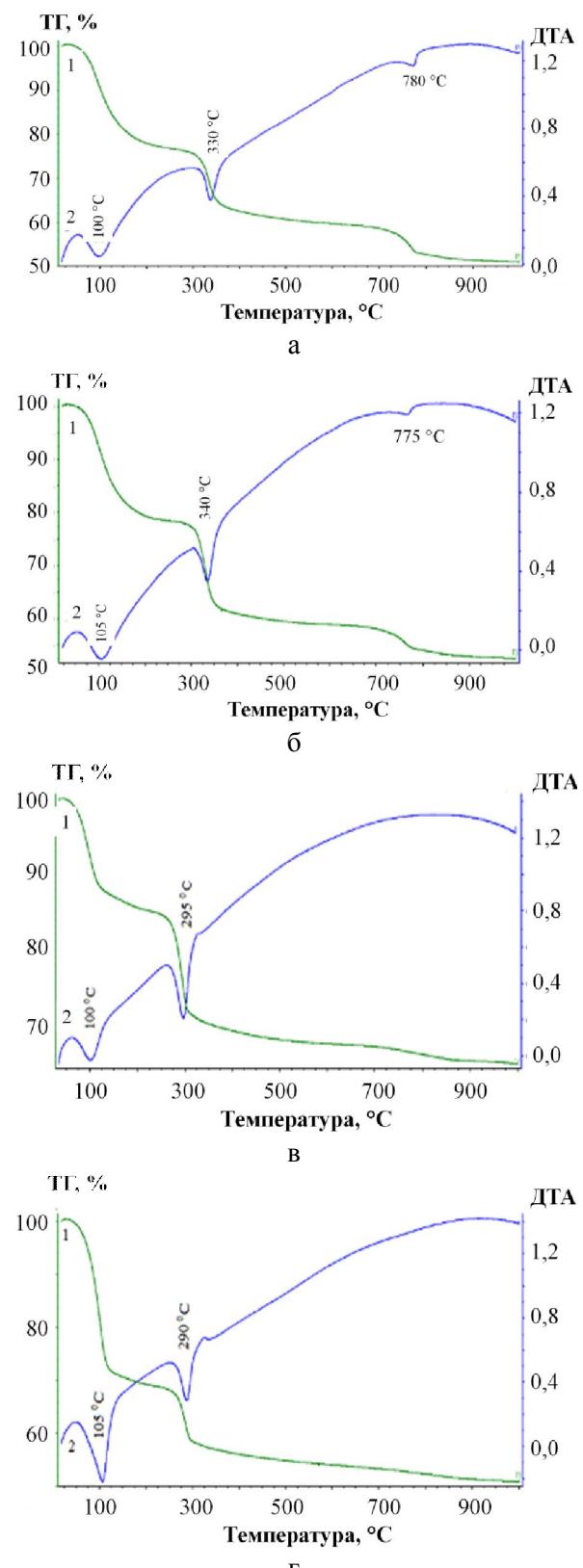


Рис. 5. Кривые TG/DTA-анализа: 1 – TG-кривая, 2 – DTA-кривая, а – NiSO<sub>4</sub>·4NiCO<sub>3</sub>·2Ni(OH)<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O, б – NiSO<sub>4</sub>·5NiCO<sub>3</sub>·2Ni(OH)<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O, в – NiCO<sub>3</sub>·2Ni(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, г – NiCO<sub>3</sub>·2Ni(OH)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O

Fig. 5. The curve of TG/DTA-analysis: 1 – TG-curve, 2 – DTA-curve, а – NiSO<sub>4</sub>·4NiCO<sub>3</sub>·2Ni(OH)<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O, б – NiSO<sub>4</sub>·5NiCO<sub>3</sub>·2Ni(OH)<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O, в – NiCO<sub>3</sub>·2Ni(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, г – NiCO<sub>3</sub>·2Ni(OH)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O

Таблица 2

Результаты TG/DTA-анализа  
Table 2. Results of TG/DTA-analysis

Соединение, мольное соотношение	Потеря массы	Процесс; пики на кривых DTA-анализа (эндоэффекты)
$\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $\text{OH}^- : \text{Ni}^{2+} = 1,5:1$ $\text{NaOH} \rightarrow \text{NiSO}_4$ (рис. 5, а)	48% (общая), 22%	25-200 °C – дегидратация, дегидроксилирование; 100 °C
	2%	200-300 °C – дегидроксилирование
	12%	300-350 °C – декарбонизация; 330 °C
	4%	350-700 °C – дегидроксилирование
	8%	700-850 °C – десульфатизация; 780 °C
$\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{OH}^- : \text{Ni}^{2+} = 2:1$ $\text{NaOH} \rightarrow \text{NiSO}_4$ (рис. 5, в)	35% (общая), 14%	25-200 °C – дегидратация, дегидроксилирование; 100 °C
	1%	200-250 °C – дегидроксилирование
	15%	250-300 °C – декарбонизация; 295 °C
	5%	300-850 °C – дегидроксилирование
$2\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2$ 230 °C $\text{NaOH} \rightarrow \text{NiSO}_4$	32% (общая), 6%	100-240 °C – дегидроксилирование; 100 °C
	25%	240-400 °C – декарбонизация; 310 °C
	1%	400-500 °C – дегидроксилирование
	1,5%*	500-1025 °C – плато, >1025 °C – образование стехиометрического NiO (удаление $\text{O}_2$ ); 1050 °C
$\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ni}^{2+}:\text{OH}^- = 1:2$ $\text{NiSO}_4 \rightarrow \text{NaOH}$ (рис. 5, г)	48% (общая), 30%	25-185 °C – дегидратация, дегидроксилирование; 105 °C
	2%	185-260 °C – дегидроксилирование
	10%	260-300 °C – декарбонизация; 290 °C
	6%	300-950 °C – дегидроксилирование
$\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ni}^{2+}:\text{OH}^- = 2:1$ $\text{NiSO}_4 \rightarrow \text{NaOH}$ (рис. 5, б)	48% (общая), 22%	25-225 °C – дегидратация, дегидроксилирование; 105 °C
	2%	225-290 °C – дегидроксилирование
	15%	225-350 °C – декарбонизация; 340 °C
	3%	350-720 °C – дегидроксилирование
	6%	720-850 °C – десульфатизация; 775 °C
Основной карбонат никеля, реактив, «ч.» $\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	42% (общая), 23%	50-280°C – дегидратация, дегидроксилирование; 115 °C
	19%	280-500 °C – декарбонизация; 310 °C
	2%*	500-1030 °C – плато, 1030-1045 °C – образование стехиометрического NiO (удаление $\text{O}_2$ ); 1040 °C

Примечание: \* потеря массы в 1,5–2%, обусловленная образованием стехиометрического NiO, не учитывалась при расчете примерного состава соединений

Note: \* the weight loss of 1.5-2% due to the formation of a stoichiometric NiO does not take into account at the calculation of the approximate composition of the compounds

$\cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , и термически устойчивым соединением в широком интервале температур от 350 до 720 °C. Для подтверждения образования оксосульфата никеля данное соединение синтезировали нагреванием при 620 °C смеси сульфата никеля и оксида никеля в стехиометрических соотношениях и записывали его ИК-спектр. Синтезированный  $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  выдерживали при температуре 620 °C и также записывали ИК-спектр образовавшегося соединения  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{NiO}$ . В обоих случаях спектры были идентичны (рис. 3).

Для образцов  $2\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2$  230 °C и  $\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (реактив) диапазон температур, при котором проводился TG/DTA-анализ, составлял от 20 до 1100 °C. При температуре более

1025 °C (табл. 2) происходит удаление  $\text{O}_2$  (потеря массы 1,5-2 %) из образовавшегося  $\text{NiO}_{1+2x}$  с образованием стехиометрического NiO, что согласуется с данными [3]:  $\text{NiO}_{1+2x} \rightarrow \text{NiO} + x\text{O}_2$ . Полученный при температуре 920 °C оксид никеля имеет состав  $\text{NiO}_{1,14}$ , что согласуется с данными [12], где сообщается, что при термолизе основного карбоната образуется  $\text{NiO}_{1,13}$ .

## ВЫВОДЫ

Методами ИК-Фурье-спектрометрии, TG/DTA-анализа изучено термическое разложение основных карбонатов и сульфатов никеля(II). Установлено, что, в целом, разложение полученных соединений не зависит от очередности смешения реагентов. Предложен ступенчатый механизм их

термолиза; отмечен монодентатный тип координации сульфат-ионов, сложный характер водородных связей в промежуточных соединениях, а также прочное удерживание воды в виде OH-групп (для  $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) при 300-950 °C, указывающее на наличие аморфной структуры в образовавшихся оксогидроксидах  $m\text{NiO} \cdot n\text{Ni(OH)}_2$ . Термолиз синтезированных образцов сопровождается только эндотермическими эффектами. Зафиксировано образование нестехиометрического соединения  $\text{NiO}_{1,14}$ , который при температуре более 1025 °C теряет кислород с образованием  $\text{NiO}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Добрынин С.В., Капаев Г.И., Замуруев О.В., Бесков В.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 6. С. 25–28;  
**Dobrydnev S.V., Kapaev G.I., Zamuruev O.V., Beskov V.S.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N. 6. P. 25–28 (in Russian).
2. Cerc Korošec R., Šauta Ogorevc J., Draškovič P., Dražic G., Bukovec P. // Thin Solid Films. 2008. V. 516. P. 8264–8271.
3. Cerc Korošec R., Bukovec P., Pihlar B., Padežník Gomilšek J. // Thermochimica Acta. 2003. V. 402. P. 57–67.
4. Шелег В.К., Kovchur А.С., Пятов В.В. Переработка гальванических отходов. Витебск: ВГТУ. 2004. 186 с.;  
**Sheleg V.K., Kovchur A.S., Pyatov V.V.** Recycling of galvanic waste. Vitebsk: VSTU. 2004. 186 p. (in Russian).
5. Чалый В.П. Гидроокиси металлов (закономерности образования, состав, структура и свойства). Киев: Наукова думка. 1972. 158 с.;
6. Коростелев П.П. Фотометрический и комплексонометрический анализ в металлургии. М.: Металлургия. 1984. 272 с.;  
**Korostelev P.P.** Photometric and Complexometric analysis in metallurgy. M.: Metallurgiya. 1984. 272 p. (in Russian).
7. Максе Л.П., Томов А.В., Марков П.И. Патент BY № a20071435. 2009;  
**Maxe L.P., Tomov A.V., Markov P.I.** BY Patent № a20071435. 2009 (in Russian).
8. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991. 536 с.;  
**Nakamoto K.** Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. New York: John Wiley&Sons. 1986. 536 p.
9. Жарныльская А.Л., Вольхин В.В. // Вестн. Башкир. ун-та. 2009. Т. 14. № 3. С. 753–756;  
**Zharnylskaya A.L., Volkhin V.V.** // Vestnik of Bashkir University. 2009. V. 14. N 3. P. 753–756 (in Russian).
10. Uzunov I., Klissurski D., Teocharov L. // J. Thermal Analysis. 1995. V. 44. P. 685–696.
11. Lefèvre G. // Advances in Colloid and Interface Science. 2004. V. 107. P. 109–123.
12. Сериков А.С. Взаимодействие и фазообразование в системе мелкодисперсных оксидов  $\text{TiO}_2\text{-NiO}$ . Автореф. дис.... к.х.н. Челяб. гос. ун-т. Челябинск. 2010. 21 с.;  
**Serikov A.S.** Interaction and phase formation in the system of fine-dispersed oxides of  $\text{TiO}_2\text{-NiO}$ . The extended abstract of candidate dissertation for engineering science. Chelyabinsk State University. Chelyabinsk. 2010. 21 p. (in Russian).

Кафедра химии

А.А. Мирзоева, С.А. Агаева

## ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА ОТ ПРИМЕСЕЙ ТЕЛЛУРА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ШЛАМОВ ХИМИЧЕСКОГО КОМБИНАТА

(Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Ф.Нагиева НАН Азербайджана)  
e-mail: iradam@rambler.ru

*Представлены исследования в области электрохимического рафинирования технического селена, полученного при переработке сернокислотных шламов химического и целлюлозно-бумажного производства. Разработан метод электролитического разделения селена и теллура, предусматривающий перевод селена в раствор и его последующее осаждение с получением элементарного селена, содержащего не более 5·10<sup>-5</sup> % теллура.*

**Ключевые слова:** селен, теллур, сернокислотные шламы, электрохимическое рафинирование, электролит, плотность тока, концентрация, температура, продолжительность

Утилизация шламов является актуальной проблемой современности. Шламы представляют большую опасность для окружающей среды. Сконцентрированные в них селен, теллур, свинец, мышьяк и другие вредные примеси переносятся в водоемы и речные стоки, что приводит к загрязнению атмосферы и уничтожению ландшафта.

Проблема охраны окружающей среды стимулировала бурное развитие электрохимических методов анализа.

В этой связи весьма актуальной является представленная работа, посвященная электрорафинированию технического селена, полученного при переработке сернокислотных шламов химического и целлюлозно-бумажного производств. Щелковского химического комбината (Россия), с целью отделения селена от примесей теллура и получения селена более высокой степени чистоты.

Селен обладает рядом ценных свойств, таких как полупроводниковые, фотоэлектрические, лечебные, благодаря которым от нашел широкое применение в различных областях современной техники – радиотехнике, электронике, медицине, металлургической, стекольной, керамической и резиновой промышленностях.

Исследуемый технический селен содержит в среднем 99,32 % Se и следующие примеси, %: Fe = 0,01–0,5; Cu = 0,005–0,3; Pb = 0,03–0,3; Hg = 0,2–3,0; Te = 0,003–0,4; As = 0,005–0,1; Sb = 0,02–0,5.

Эти трудноподдающиеся контролю примеси, присутствующие в виде селенидов металлов, значительно снижают ценные электрофизические свойства селена. Поэтому очистка селена от примесей очень важна.

Теллур всегда сопутствует селену, так как их физико-химические свойства очень близки. Однако наличие теллура оказывает вредное влия-

ние на электрохимические свойства селена. Теллур вызывает ослабление действия селеновых выпрямителей, сдвигает максимум фоточувствительности селенового фотоэлемента в область длинных волн и т.д. Проблема разделения селена и теллура сохранила свою актуальность на протяжении многих лет по сей день [1-4].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На практике для рафинирования технического селена применяют различные химические и физические методы очистки. Химический метод очистки селена состоит, в основном, из получения водных растворов селенистой кислоты, очистки раствора и восстановления селена до элементарного состояния. На последних стадиях очистки применяются физические методы.

Для отделения теллура от селена во многих случаях пользуются методами, основанными на различных окислительно-восстановительных свойствах селенистой и теллуростой кислот.

Ниже приведены значения окислительно-восстановительных потенциалов Te и Se в кислых и щелочных растворах [5]:

– в кислых растворах  $\text{Te}/\text{Te}^{4+} = +0,536$ ;  $\text{Se}/\text{Se}^{4+} = +0,756$  В;

– в щелочных растворах  $\text{Te}/\text{Te}^{4+} = -0,576$ ;  $\text{Se}/\text{Se}^{4+} = -0,376$  В.

Из этих данных следует, что селен, являясь более сильным окислителем, чем теллур, должен легче восстанавливаться до элементарного состояния.

Для отделения селена от примесей теллура при рафинировании технического селена в настоящих исследованиях использовался электрохимический метод осаждения, который в большинстве случаев проводят из растворов селенистой кислоты.

В табл. 1 приведены параметры режима электроосаждения селена в присутствии теллура.

**Таблица 1**  
**Влияние условий электролиза и состава электролита на совместное электроосаждение селена и теллура ( $t=21^{\circ}\text{C}$ )**

**Table 1. Effect of the electrolysis conditions and the composition of the electrolyte on joint electro-deposition of selenium and tellurium ( $t = 21^{\circ}\text{C}$ )**

№	Концентрация электролита, моль/л	Общая кислотность, N	Концентрация, моль/л		$\varphi_p^*$ $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , В
			Se	Te	
1	2,5NaOH+0,05Te+0,081Se	—	0,12	0,013	—
2	1H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,081Se	1,0	0,02	—	1,3
3	2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,13Se	2,0	0,02	—	0,77
4	5H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,081Se	5,0	0,02	—	0,45
5	5NaOH+0,23Se+0,05Te	—	0,055	—	0,34
6	0,1H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0,23Se+0,12Te	0,1	0,02	—	0,25
7	2,5NaOH+4,5Se+0,012Te	—	0,058	0,005	

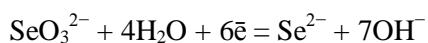
Примечание: \*  $\varphi_{\text{pH}_2\text{SeO}_3}$  – потенциал разложения селенистой кислоты

Note: \*  $\varphi_{\text{pH}_2\text{SeO}_3}$  – decomposition potential of selenitic acid

Потенциал разложения селенистой кислоты ( $\varphi_{\text{pH}_2\text{SeO}_3}$ ) зависит от кислотности среды. Особенно резкое изменение  $\varphi_{\text{pH}_2\text{SeO}_3}$  наблюдается при кислотности растворов ниже 0,5N. С повышением кислотности растворов (более 0,5N)  $\varphi_{\text{p}}$  сравнительно медленно сдвигается в сторону положительных потенциалов. В кислых растворах при любой плотности тока осаждаются как селен, так и теллур.

Установлено, что в более щелочных растворах (5 моль/л NaOH) при малых плотностях тока ( $3\text{mA}/\text{см}^2$  и ниже) на электроде селен не осаждается, а теллур в широком интервале кислотности электролита, даже при очень малых плотностях тока, выделяется на электроде в элементарном виде.

В щелочных растворах во время электролиза (плотность тока  $> 7 \text{ mA}/\text{см}^2$ ) цвет электролита меняется от прозрачного до грязно красного. Изменение цвета электролита может происходить либо в результате восстановления ионов  $\text{SeO}_3^{2-}$  до селена красной аморфной модификации, либо в результате окисления ионов селенида. Как будет показано далее, селенид-ионы ( $\text{Se}^{2-}$ ) образуются при глубоком восстановлении ионов селенита ( $\text{SeO}_3^{2-}$ )



Восстановление ионов  $\text{SeO}_3^{2-}$  может протекать только вблизи поверхности катода под влиянием атомарного водорода, образующегося при разряде ионов водорода.

Для нахождения оптимальных условий отделения теллура от селена исследовали влияние концентрации щелочи, плотности тока, концентрации теллура и продолжительности электролиза. Электролиз проводили в растворах различных концентраций от 1 г/л до насыщенного раствора  $\text{SeO}_2$ , при различной концентрации натриевой щелочи, с добавлением в раствор  $m \cdot 10^{-n}$  % теллура в виде  $\text{Na}_2\text{TeO}_3$  (где  $n = 1-4$ ,  $m = 1-5$ ).

В табл. 2 отражена зависимость стационарного потенциала селенового электрода от концентрации щелочи в электролите. Установлено, что по мере снижения концентрации щелочи потенциал селенового электрода сдвигается в сторону положительных значений и, таким образом, создаются условия для совместного осаждения теллура и селена.

Контроль за изменением концентрации теллура проводили полярографическим методом [6]. Для полярографирования отбирали 1 мл электролита, отфильтровывали, доводили до определенного объема аммиачным раствором (1M NaCl + 1M NaOH; pH 9,5 - 10), который служил полярографическим фоном, и проводили анализ. Количество электроосажденного теллура находили по разности между его начальной концентрацией и концентрацией теллура, оставшегося не осажденным. Начальная концентрация Te составляла  $1 \cdot 10^{-3}$  %.

**Таблица 2**  
**Зависимость стационарного потенциала селенового электрода ( $\varphi$ ) от концентрации щелочи в электролите**

Концентрация NaOH, моль/л	2,01	1,0	0,5	0,1	0,05	0,01
$\varphi$ , В	-0,40	-0,353	-0,331	+0,04	+0,02	+0,09

Примечание: состав электролита (моль/л): 0,05 Te+1,0Se + NaOH; T= 25 °C

Note: composition of electrolyte (mol/l): 0.05 Te + 1,0Se + NaOH; T=25 °C

На рисунке представлены полярографические кривые, показывающие изменение концентрации теллура в процессе электролиза. Наблюдается сдвиг кривой 1 в сторону нуля (по оси ординат) на 0,7 В. Весь восстановленный до элементарного состояния теллур откладывается на поверхности катода. Частично он осыпается в виде малых кристаллов, распространяясь в объеме электролита.

С уменьшением концентрации щелочи в электролите происходит совместное выделение селена и теллура, содержание селена в осадках теллура увеличивается очевидно, по мере сниже-

ния концентрации щелочи, потенциал электрода смещается в сторону положительных значений (табл. 2) и, таким образом, создаются условия для совместного осаждения селена и теллура. В дальнейшем изучалась зависимость содержания селена в осадках теллура от концентрации щелочи в электролите. Эксперименты проводились при концентрации в исходном электролите:  $\text{Te} = 0,02\%$   $\text{Se} = 10 \text{ г/л}$ , при плотности тока –  $10 \text{ mA/cm}^2$ , температуре –  $30^\circ\text{C}$  (табл. 3).

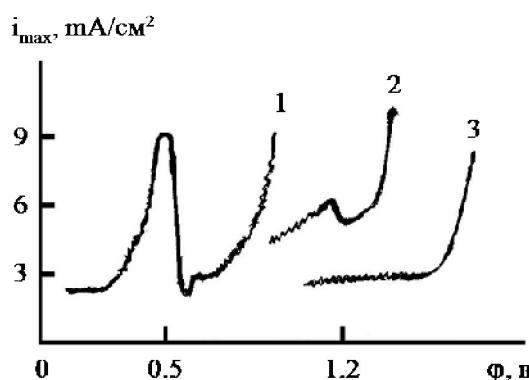


Рис. Зависимость стационарного потенциала катода от плотности тока при восстановлении теллура в процессе электролиза. 1 – в начале процесса; 2 – после 30 мин электролиза; 3 – после 1,5 ч до электролиза

Fig. The dependence of stationary cathode potential on the current density at the reduction of tellurium in the electrolysis process.

1 – at the process beginning; 2 – after 30 min of electrolysis;  
3 – after 1.5 h before electrolysis

Таблица 3

**Зависимость содержания селена в осадках теллура от концентрации щелочи в электролите**  
*Table 3. The dependence of selenium content in tellurium precipitations on the alkali concentration in an electrolyte*

Концентрация $\text{NaOH}$ , моль/л	3,0	2,0	1,0	0,5	0,1	0,01
Содержание селена, %	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$	0,5	5,5

Примечание: концентрация  $\text{Te}=0,02\%$ ,  $\text{Se}=10 \text{ г/л}$ , плотность тока –  $10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $T=30^\circ\text{C}$

Note: concentration of  $\text{Te} = 0.02\%$ ,  $\text{Se} = 10 \text{ g/l}$ , the current density –  $10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $T=30^\circ\text{C}$

Продолжительность электролиза также влияет на осаждение селена (табл. 4).

В первый час электролиза осаждается основная часть теллура. При этом наблюдается заметное повышение концентрации щелочи в растворе. Общая щелочность ( $2,5\text{N}$ ) электролита не превышает предельное содержание, которое является оптимальным для проведения электролиза. В последующие часы электролиза щелочность раствора увеличивается лишь незначительно [6].

По мере уменьшения концентрации теллура в электролите большая часть тока расходуется на выделение водорода. После электролиза в те-

чение 12–15 ч концентрация теллура в растворе уменьшается от  $0,17\%$  до  $2 \cdot 10^{-5}\%$ . При концентрации теллура ниже  $2 \cdot 10^{-5}\%$  его электроосаждение не происходит. Очевидно, при таких концентрациях теллура в электролите в интервале использованных плотностей тока происходит катодное растворение теллура.

Таблица 4

**Изменение концентрации теллура в электролите в зависимости от продолжительности электролиза**

*Table 4. Change in a concentration of tellurium in an electrolyte depending on the duration of electrolysis*

№	Продолжительность электролиза, ч	Содержание теллура, %		Концентрация свободной щелочи, %		Температура, $^\circ\text{C}$
		до электролиза	после электролиза	до электролиза	после электролиза	
1	1,5	$0,17$	$8,2 \cdot 10^{-3}$	3,3	4,75	8–10
2	5	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$2,08 \cdot 10^{-3}$	4,75	4,85	8–10
3	3	$2,08 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	4,85	4,9	8–10
4	1	0,11	$1,0 \cdot 10^{-4}$	2,25	3,20	18–20
5	4	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	3,20	3,5	18–20
6	4	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	3,50	3,65	18–20
7	5	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	3,65	3,80	18–20

Примечание: состав исходного электролита:  $2,5\text{NaOH}_{\text{своб.}} + 51 \text{ г/л Na}_2\text{SeO}_3$  + разные количества теллура

Note: the initial composition of the electrolyte:  $2.5\text{NaOH}_{\text{free.}} + 51 \text{ g/l Na}_2\text{SeO}_3 + \text{different amounts of tellurium}$

С увеличением концентрации теллура в электролите при постоянстве всех других условий электролиза совместно с теллуром осаждается и селен (табл. 5).

Таблица 5

**Зависимость содержания селена в катодных осадках теллура от его концентрации в электролите ( $2,5\text{NaOH} + 10 \text{ г/л SeO}_2$ )**

*Table 5. The dependence of selenium content in tellurium cathode deposits on its concentration in an electrolyte ( $2.5\text{NaOH} + 10 \text{ g/l SeO}_2$ )*

Концентрация теллура в электролите, %	0,01	0,05	0,2	0,5
Концентрация селена в осадках, %	–	–	0,1	1,5

Примечание: плотность тока –  $10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ , время электролиза – 2 ч

Note: current density is  $10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ , electrolysis time is 2 h

Значительное влияние на электроразделение теллура и селена оказывает изменение температуры электролизуемых растворов. Авторами работы [7] установлено, что с повышением температуры скорость осаждения селена увеличивается. При повышении температуры электролизуемых растворов выше  $45^\circ\text{C}$  при любой плотности тока происходит совместное осаждение селена и теллура (табл. 6).

**Таблица 6**  
**Зависимость содержания селена в осадках теллура от температуры**

**Table 6. The dependence of the content of selenium in tellurium precipitation on the temperature**

Температура, °C	20	40	60
Концентрация селена, %	не обн.	$5 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$

Примечание: состав электролита: 2N NaOH + 15 г/л Se +  $+10^{-2}\%$  Te. плотность тока – 3 mA/cm<sup>2</sup>

Note: composition of electrolyte 2N NaOH + 15 g/l Se +  $+10^{-2}\%$  Te, current density is 3 mA/cm<sup>2</sup>

Повышение содержания селена в осадках теллура с возрастанием температуры, очевидно, связано с ускорением реакции восстановления ионов  $\text{SeO}_3^{2-}$  – под действием селенид-иона.

На основании проведенных исследований можно рекомендовать следующие оптимальные условия электроразделения селена и теллура в исследуемом техническом селене. Состав электролита – 2,5N NaOH + 20% NaCl + Se + 0,2% и меньше Te, плотность тока – 3 mA/cm<sup>2</sup>, температура 18–25 °C. При поддержании указанных условий можно снизить концентрацию теллура в селеновых растворах от 0,17% до  $2 \cdot 10^{-5}\%$ .

После отделения теллура к раствору добавляли соляную кислоту до нейтральной реакции, увеличивали плотность тока до  $0,06 \div 0,15$  mA/cm<sup>2</sup>, температуру электролизуемого раствора до 60 °C и проводили электроосаждение селена. Установлено, что в электролитическом селене отсутствуют некоторые примеси (Hg, Pb, Ag), которые имелись в исходном техническом селене. Осадок отфильтровывали через стеклянный фильтр №3, промывали сначала дистиллированной водой, а затем чистым пергнанным спиртом и высушивали при температуре 50–70 °C. Полученный таким образом элементарный селен по данным спектрального анализа содержал не более  $5 \cdot 10^{-5}\%$  теллура.

## ВЫВОДЫ

Разработан электрохимический метод разделения технического селена, полученного

при переработке сернокислотных шламов Щелковского химического комбината.

Установлены оптимальные условия электролитического разделения селена и теллура с переводом селена в раствор, а именно: электролит – 2,5N NaOH + 20% NaCl + 0,2% и меньше Te, плотность тока 3 mA/cm<sup>2</sup>, температура 18–25 °C. Определено, что при указанных условиях можно снизить концентрацию Te в селеновых растворах от 0,17% до  $2 \cdot 10^{-5}\%$ .

Разработан способ электроосаждения селена из раствора. Получен элементарный селен, содержащий не более  $5 \cdot 10^{-5}\%$  теллура.

## ЛИТЕРАТУРА

- Чижиков Д.И., Счастливый В.М. Селен и селениды. М.: Наука. 1964. 332 с.;  
*Chizhikov D.I., Schastlivyy V.M. Selenium and selenides.* M.: Nauka. 1964. 322 p. (in Russian).
- Кудрявцев В.В. Химия и технология селена и теллура. М.: Госиздат. Выssh. shk. 1961. 288 с.;  
*Kudryavtsev V.V. Chemistry and technology of selenium and tellurium.* M.: Gosizdat. Vyssh. shk. 1961. 288 p. (in Russian).
- Коровин С.С., Зимина Г.В. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Кн. 3. М.: МИСИС. 2003. 440 с.;  
*Korovin S.S., Zimina G.V. Rare and scattered elements. Chemistry and technology. Book 3.* M.: MISIS. 2003. 440 p. (in Russian).
- Грейвер Т.Н., Шнейерсон Я.М., Ласточкина М.А., Глазунова Г.В Патент РФ № 2275327.;  
*Greiyver T.N., Shneyerzon Ya.M., Lastochkina M.A., Glazuniva G.V. RF Patent № 2275327.* (in Russian).
- Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: Иностр. лит-ра. 1954. 400 с.;  
*Latimer V.M. Oxidative states of elements and their potentials in water solutions.* M.: Inostrannaya Literatura. 1954. 330 p.
- Крюкова Т.Н., Синякова С.И., Арефьев Т.В. Полярографический анализ. М.: Госхимиздат. 1959. 512 с.;  
*Kryukov T.N., Sinyakova S.I., Arefyev T.V.. Polarographic analysis.* M.: Goskhimizdat. 1959. 512 p. (in Russian).
- Баешов А.Б., Журинов М.Ж., Жданов С.И. Электрохимия селена, теллура и полония. Алма-Ата: Наука. 1989. 172 с.;  
*Baeshov A.B., Zhurinov M.Zh., Zhdanov S.I. Electrochemistry of selenium, tellurium and polonium.* Alma-Ata: Nauka. 1989. 172 p. (in Russian).

С.М. Бутрим\*, В.В. Литвяк\*\*, Н.С. Бутрим\*, Т.Д. Бильдюкович\*, М.С. Алексеенко\*\*

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КИСЛОТНОГИДРОЛИЗОВАННОГО КАРТОФЕЛЬНОГО КРАХМАЛА

(\*УБГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,

\*\*РУП «Научно-практический центр НАН Беларусь по продовольствию»)

e-mail: butryms@bsu.by, info@belproduct.com

*Положительные результаты по получению кислотногидролизованного картофельного крахмала были получены при проведении реакции в 38% крахмальной суспензии с использованием 0,5 н раствора соляной кислоты при 50 °C в течение 4-6 ч, при этом условная вязкость 6% клейстеров составила 11,8-13,2 с. Показано, что кислотногидролизованный крахмал сохраняет гранулярную структуру, у него снижается степень кристалличности. Установлено, что с увеличением концентрации кислоты и температуры реакции выход и зольность модифицированного крахмала уменьшаются.*

**Ключевые слова:** картофельный крахмал, серная и соляная кислоты, гидролиз, вязкость

Крахмал и крахмалопродукты играют важную роль в народном хозяйстве. Наиболее широкое применение на сегодняшний день находят высокотехнологичные модифицированные крахмалы, у которых целенаправленно изменены свойства, приобретаемые после их обработки физическими, химическими, физико-химическими или биохимическими способами [1-3].

В настоящее время актуальной проблемой для хозяйственного комплекса Республики Беларусь является научное обоснование и разработка высокоэффективных, экологически безопасных импортозамещающих технологий получения модифицированных крахмалопродуктов, в том числе кислотногидролизованных крахмалов, т.к. они нашли широкое применение в пищевой, текстильной и строительной отраслях промышленности.

Типичная процедура производства кислотногидролизованного крахмала включает обработку концентрированной крахмальной суспензии (36-40% СВ крахмала) при температуре ниже температуры клейстеризации данного типа крахмала (30-60 °C) минеральной кислотой в течение определенного промежутка времени. Когда необходимая вязкость или степень конверсии крахмала достигается, кислота нейтрализуется и готовый продукт выделяется после фильтрации, отмычки и сушки. Такой процесс необходимо проводить в кислотостойких реакторах, оснащенных перемешивающим устройством и водянной рубашкой для поддержания заданной температуры. При кислотной модификации крахмала ион гидроксония ( $H_3O^+$ ) атакует кислородный атом гликозидной связи и гидролизует ее, при этом сначала кислота атакует крахмальную гранулу на поверхности и лишь потом проникает во внутренние области

зерна. Как правило, степень кислотного гидролиза увеличивается с увеличением содержания амилопектина в крахмале [6]. Так, восковидный кукурузный крахмал гидролизуется быстрее обычного кукурузного крахмала. Предполагается, что кислота предпочтительно атакует разветвленные макромолекулы, нежели линейные цепи в пределах гранулы [7]. Скорость кислотного гидролиза не сохраняется постоянной в ходе модификации крахмалов различного ботанического происхождения. Было установлено [8], что на ранних стадиях кислотной модификации процентное содержание амилозы (линейной фракции) увеличивается, поскольку кислота в крахмале преимущественно гидролизует амилопектин. Другие авторы сообщали [9], что амилоза и амилопектин рисового крахмала гидролизуются одновременно в первой фазе кислотной деградации, но при этом амилоза была в большей степени подвержена воздействию кислоты. Потери в массе после гидролиза у кукурузного и картофельного крахмалов различны и составили 2,6 и 5,0%, соответственно, после кислотной обработки в течение 2 дней [10, 11].

Кислотная модификация изменяет физико-химические свойства крахмала без разрушения его гранулярной структуры, при этом свойства кислотногидролизованных крахмалов различаются в зависимости от источника происхождения крахмала. Так, после кислотного гидролиза у крахмала, как правило, возрастают температура и величина эндотермического эффекта клейстеризации [12]. Кислотная модификация увеличивает растворимость и прочность гелей крахмала и уменьшает вязкость крахмальных клейстеров [13, 14].

Цель нашей работы – получение и исследование свойств кислотногидролизованного кар-

картофельного крахмала под действием водных растворов соляной и серной кислот различной концентрации.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объекты исследования – картофельный крахмал высшего сорта (Беларусь, ГОСТ 7699) и кислотногидролизованный картофельный крахмал [4].

Кислотный гидролиз картофельного крахмала проводили в гетерогенных условиях 0,1 н и 0,5 н водными растворами соляной и серной кислот в температурном диапазоне 303–323 К (30, 40, 50 °C) в течение 2–6 ч. Реакцию кислотного гидролиза осуществляли следующим образом: навеску крахмала при перемешивании диспергировали в определенном объеме терmostатированного при фиксированной температуре водного раствора кислоты (концентрация суспензии крахмала – 38%), затем через определенные промежутки времени (2, 4 и 6 ч) отбирали порцию суспензии кислотногидролизованного крахмала, помещали в стеклянный стакан, нейтрализовали 5% р-ром NaOH до pH 5.0–7.5, затем кислотногидролизованный крахмал отделяли от раствора на стеклянном пористом фильтре под вакуумом, промывали его водой и сушили в сушильном шкафу при температуре 50 °C.

Условную вязкость определяли по времени истечения 6%-ного водного клейстера кислотногидролизованного крахмала на вискозиметре В3-4 при 50 °C. Влажность и общую золу нативного и модифицированного крахмалов определяли по ГОСТ 7698 [5]. Морфологическая структура оценена на сканирующем электронном микроскопе LEO1420 (Germany). Металлизацию препаратов осуществляли золотом в вакуумной установке EMITECH K 550X. Запись дифракционных криевых проводили на рентгеновском дифрактометре HZG-4A (Carl Zeiss Jena), CuK $\alpha$  излучение, Ni фильтр, поточечная запись. Препарирование образцов осуществляли методом холодного прессования в виде монолитных круглых таблеток толщиной 2 мм и диаметром 18 мм. Относительную степень кристалличности (СК) рассчитывали по отношению интенсивностей  $I_k/I_0$ , где  $I_k$  – интенсивность дифракции рентгеновских лучей на кристаллических областях;  $I_0$  – общая интенсивность дифракции рентгеновских лучей.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В нашем исследовании мы провели изучение реакции получения и физико-химических свойств кислотногидролизованного картофельного крахмала под действием водных растворов ми-

неральных кислот ( $HCl$  и  $H_2SO_4$ ) различной концентрации (рис. 1-3 и табл. 1-2).

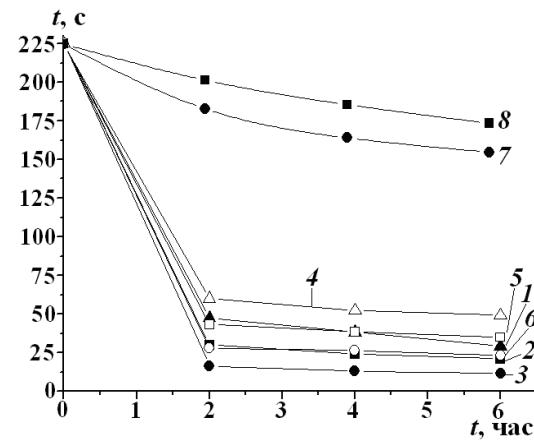
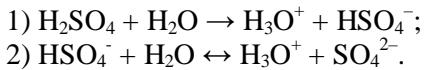


Рис. 1. Зависимость условной вязкости 6% водных клейстеров кислотногидролизованного картофельного крахмала от времени гидролиза. Условия гидролиза: под действием 0,5 н водных растворов  $HCl$  (1-3) и  $H_2SO_4$  (4-6) при различных температурах, °C: 1 и 4 – 30, 2 и 5 – 40, 3 и 6 – 50; при  $T = 40$  °C под действием 0,1 н водных растворов кислот: 7 –  $HCl$ , 8 –  $H_2SO_4$

Fig. 1. The dependence of relative viscosity of 6% water pastes of acid-hydrolyzed potato starch on the hydrolysis time. Hydrolysis conditions: under the action of 0.5 N water solutions of  $HCl$  (1-3) and  $H_2SO_4$  (4-6) at different temperatures, °C: 1 and 4 – 30, 2 and 5 – 40, 3 and 6 – 50; at  $T = 40$  °C under the action of 0.1 N water solutions of acids: 7 –  $HCl$ , 8 –  $H_2SO_4$

Как видно из представленных на рис. 1 данных, по изменению условной вязкости 6% водных клейстеров картофельного крахмала, гидролизованного 0,1 н растворами соляной и серной кислот, в зависимости от времени модификации, достичь желаемого результата (время истечения 6% клейстера при  $T = 50$  °C должно быть в интервале 11,0–13,5 с) в данных условиях не представляется возможным ни для одной из взятых кислот. Несмотря на то, что вязкость клейстера уменьшается в ходе гидролиза картофельного крахмала обеими кислотами, динамика снижения условной вязкости при воздействии кислот данной концентрации является неудовлетворительной и не позволяет выйти в течение 6 ч на необходимый уровень вязкости. Увеличение же времени гидролиза более 6 ч в производственных условиях приведет к снижению рентабельности производства и работе в несколько смен, что является нежелательным. При этом следует отметить, что гидролизующее действие соляной кислоты на картофельный крахмал является более эффективным по сравнению с воздействием серной кислоты, т.к. клейстры крахмала, полученного под действием соляной кислоты, обладают большей текучестью по сравнению с аналогичными клейстрами крахмала, гидролизованного серной кислотой. Это может

быть связано с тем, что при одинаковых концентрациях кислот степень диссоциации, а значит, и концентрация ионов  $H_3O^+$  в растворе соляной кислоты выше, чем в растворе серной кислоты, так как по второй ступени серная кислота диссоциирует не полностью:



В табл. 1 представлены данные по изменению выхода, влажности и содержания золы в полученных модифицированных крахмалах. Как видно из табл. 1, содержание золы и выход конечного продукта уменьшаются с увеличением времени реакции, что связано, в первую очередь, с увеличением растворимости крахмала и содержащихся в нем минеральных компонентов в кислой реакционной среде.

**Таблица 1**  
Изменения выхода, содержания влаги и золы в кислотногидролизованных картофельных крахмалах  
*Table 1. The changes of yield, content of the moisture and ash for acid-hydrolyzed potato starches*

Гидролизующий агент	t, ч	Влажность, %	Зола, % СВ	Выход, %
		T = 40 °C		
0,1 н р-р HCl	0	14,0	0,33	—
	2	13,6	0,31	99,5
	4	11,8	0,28	98,4
	6	14,7	0,27	98,0
0,1 н р-р $H_2SO_4$	2	12,8	0,30	99,7
	4	13,0	0,27	99,0
	6	14,3	0,25	98,7
	T = 50 °C			
0,5 н р-р HCl	0	14,0	0,33	—
	2	11,3	0,29	98,4
	4	12,2	0,27	97,7
	6	15,5	0,24	97,0
0,5 н р-р $H_2SO_4$	2	13,7	0,29	99,2
	4	13,4	0,26	98,4
	6	14,0	0,24	97,8

Учитывая установленную выше низкую гидролизующую активность 0,1 н растворов соляной и серной кислот по отношению к картофельному крахмалу, на следующем этапе исследования гидролиз картофельного крахмала был проведен 0,5 н растворами кислот при различных температурах. Полученные данные представлены на рис. 1 и в табл. 1.

Как видно из представленных данных, гидролизующая активность соляной и серной кислот с увеличением концентрации в 5 раз сильно возрастает, что проявляется в более значимом снижении условной вязкости клейстеров кислотногидролизованного картофельного крахмала.

Выход продукта и содержание в нем золы при этом также уменьшаются, что связано с увеличением растворимости крахмала в растворе минеральной кислоты более высокой концентрации. Гидролиз картофельного крахмала носит выраженный двухстадийный характер: на первом этапе (до 2 ч) гидролиза происходит очень сильное расщепление макромолекулы крахмала и уменьшение вязкости клейстера, что связано с быстрым протеканием реакции в аморфных и низко упорядоченных кристаллических областях крахмальной гранулы; на втором этапе (2-6 ч) гидролиз постепенно переходит в малодоступные кристаллические области, поэтому наблюдается более плавное снижение вязкости клейстеров, т.к. скорость реакции гидролиза в таких высоко упорядоченных областях крахмальной гранулы замедляется.

Исследования морфологической структуры показали, что размеры гранул нативного картофельного крахмала находится в переделах от 7,7 до 60 мкм (рис. 2а), при этом их средний размер составляет  $21,7 \pm 1,2$  мкм ( $P < 0,05$ ). Кислотный гидролиз картофельного крахмала, проводимый 0,5 н раствором соляной кислоты при температуре 50 °C в течение 2-6 ч, не оказывает существенного влияния на морфологическую структуру. У кислотногидролизованного крахмала сохраняется целостность крахмальных гранул, не изменяются их размеры и форма, отсутствуют дефекты поверхности (рис. 2б-г). Сохранение структуры нативных гранул (недопущение их сильного набухания и тем более клейстеризации) при химической модификации крахмала в суспензии очень важно в технологическом плане, так как обезвоживание и сушка крахмала, сохранившего гранулярную структуру, осуществляются значительно легче, чем для разбухших или клейстеризованных гранул крахмала.

Результаты фазового анализа нативного и гидролизованного 0,5 н раствором соляной кислоты картофельного крахмала представлены в табл. 2 и на рис. 3. Так, наиболее интенсивные рефлексы у нативного картофельного крахмала, характерные для полиморфной структуры В-типа, расположены при  $2\Theta = 17,1, 19,5, 22,1$  и  $23,7^\circ$ . Интенсивность рефлексов при  $2\Theta = 19,5, 22,1$  и  $23,7^\circ$  на дифрактограммах всех образцов кислотногидролизованного картофельного крахмала сильно уменьшается, что подтверждает протекание реакции гидролиза не только в аморфных, но и слабо упорядоченных кристаллических областях. Рассчитанная степень кристалличности кислотногидролизованных картофельных крахмалов (табл. 2), полученных в течение 2, 4 и 6 ч, ниже, чем у нативного крахмала, и составляет 44,4, 41,2 и 43,2%, соответственно.

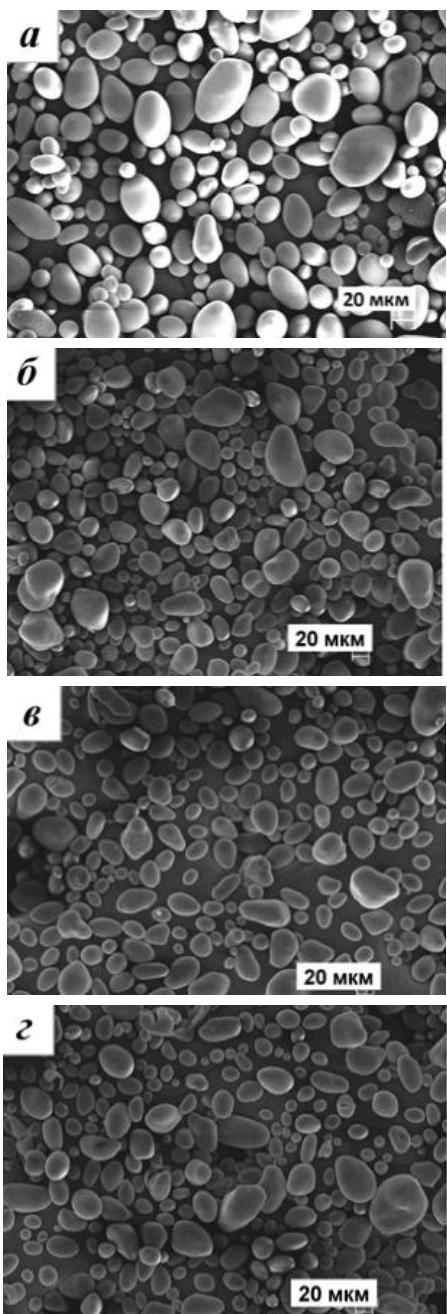


Рис. 2. Морфологическая структура нативного (а) и гидролизованного раствором соляной кислоты ( $0,5\text{ N}$ ,  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) картофельного крахмала в течение б –  $t = 2\text{ ч}$ , в –  $t = 4\text{ ч}$ , г –  $t = 6\text{ ч}$   
 Fig. 2. The morphological structure of native (a) and potato starch hydrolyzed with the HCl solution ( $0.5\text{ N}$ ,  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) during б –  $t = 2\text{ h}$ , в –  $t = 4\text{ h}$ , г –  $t = 6\text{ h}$

Полученный кислотногидролизованный картофельный крахмал можно использовать в пищевой промышленности для приготовления пудинговых смесей, мягких конфет, желейных изделий, ракат-лукума, корпусов шоколадных конфет, при производстве пасты, жевательных резинок, а также для получения защитных пленок. Гидролизованный крахмал является хорошим стабилизатором фруктовых и ягодных желе [15]. Кроме того, картофельный крахмал, модифицированный

кислотой, может быть использован в технических целях. Так, кислотногидролизованный картофельный крахмал применяется в качестве проклеивающего средства при производстве гипсокартона, а в текстильной промышленности – для шлихтования основ и отделки хлопчатобумажных и смешанных тканей. Крахмал такого типа придает пряже большую прочность, и шлихтованная нить получается более гладкой. Для каждого вида пряжи подбирают модифицированный крахмал с определенными физико-химическими свойствами, зависящими от глубины гидролиза [15]. В результате кислотного гидролиза снижается размер полисахаридных макромолекул, что повышает способность крахмала проникать и распределяться в ткани. В связи с этим крахмалы такого вида используют в производстве подкрахмаливающих средств [15].

Таблица 2

Степень кристалличности нативного и гидролизованных раствором соляной кислоты ( $0,5\text{ N}$ ,  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) картофельных крахмалов

Table 2. The crystallinity degree of native and hydrolyzed by hydrochloric acid solution ( $0.5\text{ N}$ ,  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) of potato starches

Образец	СК, %
Нативный картофельный крахмал	52,1
Кислотногидролизованный картофельный крахмал ( $t = 2\text{ ч}$ )	44,4
Кислотногидролизованный картофельный крахмал ( $t = 4\text{ ч}$ )	41,2
Кислотногидролизованный картофельный крахмал ( $t = 6\text{ ч}$ )	43,2

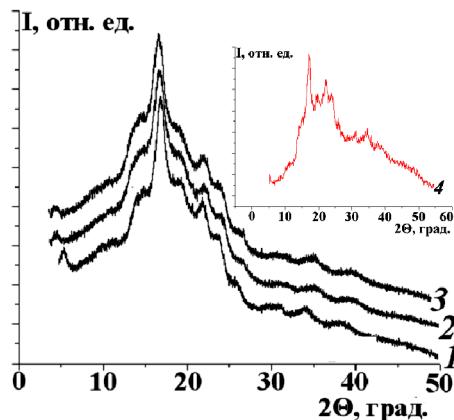


Рис. 3. Рентгенодифрактограммы нативного (4) и гидролизованного раствором соляной кислоты ( $0,5\text{ N}$ ,  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) картофельного крахмала в течение 1 –  $t = 2\text{ ч}$ , 2 –  $t = 4\text{ ч}$ , 3 –  $t = 6\text{ ч}$

Fig. 3. X-ray patterns of native (4) and potato starch hydrolyzed with the HCl solution ( $0.5\text{ N}$ ,  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) during 1 –  $t = 2\text{ h}$ , 2 –  $t = 4\text{ h}$ , 3 –  $t = 6\text{ h}$

## ВЫВОДЫ

Кислотногидролизованный картофельный крахмал с необходимой степенью расщепления макромолекул был получен при проведении реак-

ции кислотного гидролиза в 38% суспензии с использованием 0,5 н раствора соляной кислоты при  $T = 50^{\circ}\text{C}$  в течение 4-6 ч, при этом условная вязкость 6% клейстеров составила 11,8-13,2 с.

Показано, что у кислотногидролизованного картофельного крахмала сохраняется гранулярная структура, но при этом снижается степень кристалличности.

Установлено, что с увеличением концентрации кислоты и температуры реакции выход и зольность модифицированного крахмала уменьшаются.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Бутрим С.М., Литвяк В.В., Москва В.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 6. С. 78–82; **Butrim S.M., Litvyak V.V., Moskva V.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 6. P. 78–82. (in Russian).
2. **Жушман А.И.** Модифицированные крахмалы. М.: Пищепромиздат. 2007. 236 с.; **Zhushman A.I.** Modified starches. M.: Pishchepromizdat. 2007. 236 p. (in Russian).
3. **Бутрим С.М., Литвяк В.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 4. С. 90–94; **Butrim S.M., Litvyak V.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 4. P. 90–94. (in Russian).
4. Крахмал картофельный. Технические условия: ГОСТ 7699-78; Potato starch. Specifications: State Standard GOST 7699-78. (in Russian).
5. Крахмал. Правила приемки и методы анализа: ГОСТ 7698-93; Starch. Acceptance Rules and Methods of Analysis: State Standard GOST 7698-93 (in Russian).
6. **Buttrose M.S.** // Starke. 1963. V. 15. P. 85–92.
7. **BeMiller J.N.** Acid hydrolysis and other lytic reactions of starch, in Starch Chemistry and Technology. V. 1. Ed. R.L. Whistler, E.F. Paschall. New York.: Academic Press. 1965. 495 p.
8. **Kerr R.W.** // Starke. 1952. V. 4. P. 39–41.
9. **Kang K.J., Kim K., Kim S.K.** // J. Appl. Glycosci. 1994. V. 41. P. 201–204.
10. **Komiya T., Yamada T., Nara S.** // Starch/Starke. 1987. V. 39. P. 308–311.
11. **Komiya T., Nara S.** // Starch/Starke. 1986. V. 38. P. 9–13.
12. **Shi Y.-C., Seib P.A.** // Carbohydr. Res. 1992. V. 227. P. 131–145.
13. **Osunsam A.T., Akingbala J.O., Oguntiemein G.B.** // Starch/Starke. 1989. V. 41. P. 54–57.
14. **Kim R.E., Ahn S.Y.** // Agric. Chem. Biotech. 1996. V. 39. P. 49–53.
15. **Ловкис З.В., Литвяк В.В., Петюшев Н.Н.** Технология крахмала и крахмалопродуктов: Учеб. пособ. Минск: Асбоний. 2007. 178 с.; **Lovkis Z.V., Litvyak V.V., Petyushev N.N.** Technology of starch and starch products: Tutorial. Minsk: Asobnyiy. 2007. 178 p. (in Russian).

Отдел технологий продукции из корнеклубнеплодов

Р.С. Нагорнов, П.Б. Разговоров, Е.А. Смирнова, М.П. Разговорова

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ДЕЙСТВИЯ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ В ОТНОШЕНИИ СОПУТСТВУЮЩИХ ИНГРЕДИЕНТОВ ЛЬНЯНОГО МАСЛА

(Ивановский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: razgovorov@isuct.ru

*Произведена оценка эффективности извлечения некоторых сопутствующих ингредиентов льняного масла с использованием алюмосиликатных материалов различного состава. Установлено, что свободные жирные кислоты, перекисные соединения и компоненты пигментного комплекса масла наиболее активно сорбируются в течение 1-3 ч при расходе природного материала до 1 мас.%. Результаты, достигаемые при введении в льняное масло отмученных образцов голубой и черной глин, объясняются с позиций кислотно-основных свойств поверхности их частиц.*

**Ключевые слова:** льняное масло, сопутствующие ингредиенты, свободные жирные кислоты, перекисные соединения, компоненты пигментного комплекса, природные алюмосиликатные материалы

### ВВЕДЕНИЕ

К основным сопутствующим ингредиентам растительных масел могут быть отнесены свободные жирные кислоты (СЖК), перекисные соединения (ПС), компоненты пигментного комплекса (КПК), фосфатиды, воски, стерины, стеролы, соединения тяжелых металлов. С целью их эффективного извлечения в растительные масла в качестве затравок вводят природные алюмосиликатные материалы (ПАМ) [1-3] либо таковые, предварительно обработанные органическими кислотами [4] и обладающие вследствие такой обработки определенной степенью сродства к извлекаемым веществам [4-6], например, катионам тяжелых металлов (щелочные ингредиенты). После разделения фаз очищенное масло можно использовать для изготовления маргариновой продукции, в составе кулинарных композиций, а также в качестве самостоятельного лечебного продукта и при получении оболочек лекарственных средств. В настоящей работе представлен сравнительный анализ действия ПАМ различного состава в отношении кислых сопутствующих веществ (СЖК, ПС) и КПК льняного масла, обладающего широким спектром лечебно-профилактических свойств. Ранее [1] уже изучали возможность использования с указанной целью голубой глины, однако расширение круга недефицитных ПАМ в качестве сорбентов для вышеуказанных сопутствующих ингредиентов маслосодержащих сред представляет большой практический интерес.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дифрактограммы для отмученных и про-каленных ПАМ различной цветовой гаммы (образцов голубой, розовой, зеленой и черной глин,

производитель – ООО НПФ «МедикоМед», Москва) получали на приборе ДРОН-3М с использованием CuK<sub>α</sub>-излучения (рис. 1); эффективный угол съемки 2θ составлял 2-45°. Анализ дифрактограмм позволил установить, что все образцы в качестве породообразующего минерала содержат монтмориллонит, при этом голубая – 35-40 (рис. 1, а) черная – около 15 (рис. 1, д), а розовая – лишь 5-10 мас.% (рис. 1, б). С другой стороны, розовая глина наиболее богата каолинитом (10-15 мас.%) и включает также до 15 мас.% примесного сапонита  $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}] \cdot nH_2O$ ; преобладающим же породообразующим материалом для нее является кварц (65-75 мас.%).

Литературные данные [7], касающиеся влияния химического состава различных глинистых материалов на их способность к выделению сопутствующих ингредиентов растительных масел, указывают, в первую очередь, на высокие поглощающие свойства монтмориллонита в структуре бентонитов различных месторождений в отношении кислых ингредиентов растительных масел. Также имеются отдельные сведения [8, 9], согласно которым аналогичные свойства проявляются и на образцах каолиновых глин. Тем не менее количественные показатели, характеризующие эффект сорбции свободных жирных кислот и перекисных соединений на ПАМ различной цветовой гаммы, представлены в литературных источниках довольно скромно, что требует проведения дополнительных исследований.

ПАМ вводили в нерафинированное льняное масло с кислотным числом 1,78 мг КОН/г в количестве 0,5-3,0 % от массы жидкой фазы, осуществляли перемешивание в течение 5 ч при комнатной температуре с отбором проб через каждый

час; после разделения фаз на фильтре определяли кислотное (к.ч.), перекисное (п.ч.) и цветное числа (ц.ч.) обработанного льняного масла.

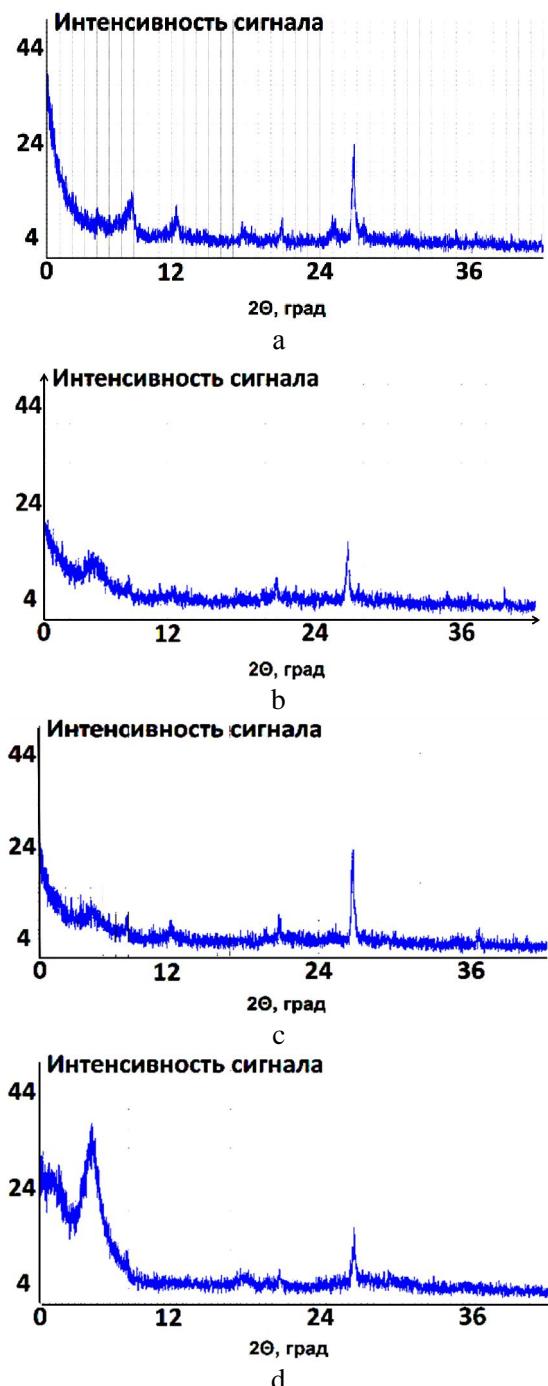


Рис. 1. Дифрактограммы образцов ПАМ (ООО НПФ «МедикоМед», Москва). Отмученная глина: а – голубая; б – розовая; в – зеленая; д – черная

Fig. 1. The X-ray diffraction patterns of the samples of natural aluminosilicate materials ("MedikoMed", Moscow). Type of clay: а – blue; б – pink; в – green; д – black

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По количеству СЖК в льняном масле можно сделать вывод о степени его свежести. Так, в свежих образцах льняного масла, поступивших

на исследование, содержится обычно 0,3-0,6 % СЖК. Количество их возрастает при хранении масла свыше 1-3 мес., а дальнейшее окисление приводит к появлению пороков вкуса, запаха и непригодности в пищу сред, выделенных из льняного семени. Накопление в масле СЖК определяется интенсивностью процесса расщепления молекул триглицеридов. Для выделения из масел СЖК, по мнению авторов [10], имеет смысл применять природные глины с высоким содержанием кварца, отличающимся высоким совершенством структуры, а также каолинита [1, 4]. Как видно из рис. 2, после небольшого повышения расхода ПАМ (с 0,5 до 1,0 %) степень выделения жирных кислот из льняного масла в отдельных случаях (ПАМ голубого и зеленого цвета, кривые а и б) возрастает весьма умеренно – на 4-5 %. Последующий рост расхода ПАМ (до 30 г/кг) не является целесообразным, поскольку сорбция СЖК в пересчете на 1 г сорбента падает.

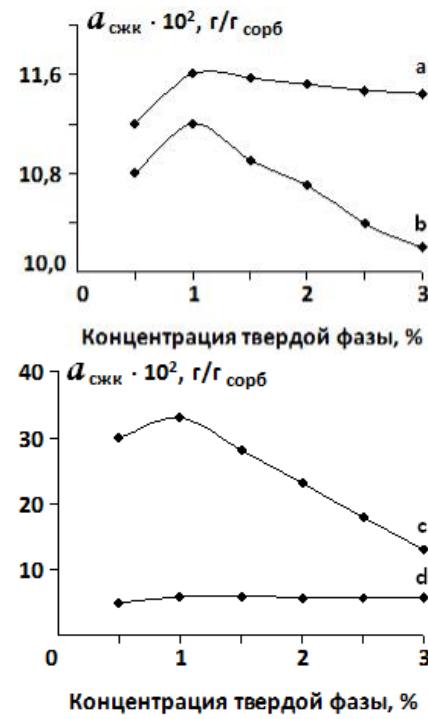


Рис. 2. Адсорбция СЖК на образцах ПАМ при различной концентрации твердой фазы в льняном масле. а – Голубая глина, б – зеленая глина, в – черная глина, д – розовая глина  
Fig. 2. Adsorption of free fatty acids on natural aluminosilicate materials samples depending upon the concentration of solids in the linseed oil. а – Blue clay, б – green clay, в – black clay, д – pink clay

Согласно экспериментальным данным, по степени выделения СЖК из льняного масла изучаемые ПАМ можно расположить в ряд:

$$\text{розовая} < \text{зеленая} < \text{голубая} < \text{черная} \\ \text{глина} \qquad \text{глина} \qquad \text{глина} \qquad \text{глина.} \quad (1)$$

повышение степени выделения СЖК

Во многом схожая картина характерна и для выделения ПС из льняного масла: адсорбционный процесс при концентрации ПАМ 0,1-1,0 мас. % сначала протекает более активно, а затем, по мере последующего роста концентрации сорбента, эффективность его снижается (рис. 3). Поскольку поверхность отдельных ПАМ изначально закислена больше, чем у других материалов, возможно даже некоторое повышение п.ч. льняного масла во времени обработки.

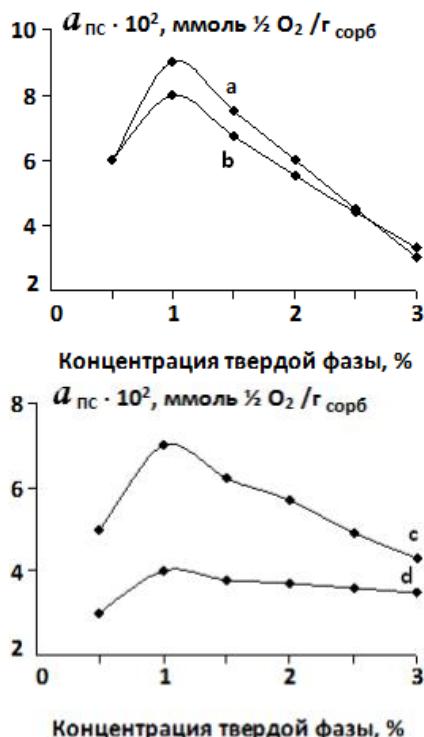


Рис. 3. Адсорбция ПС на образцах ПАМ при различной концентрации твердой фазы в льняном масле. а – зеленая глина; б – голубая глина; в – черная глина; д – розовая глина

Fig. 3. Adsorption of peroxides on natural aluminosilicate materials samples depending on the concentration of solids in the linseed oil. a – green clay; b – blue clay; c – black clay; d – pink clay

Анализ изменения цветного числа льняного масла при различной продолжительности контакта фаз (рис. 4) указывает на то, что рост концентрации ПАМ в маслосодержащей среде гораздо сильнее сказывается на извлечении КПК (каротиноидов, хлорофиллов и ксантофиллов) по сравнению с динамикой выделения СЖК. Так, с увеличением концентрации ПАМ с 1 до 3 мас.% количество адсорбируемых веществ увеличивается более интенсивно. Наиболее активно процесс выделения КПК из льняного масла протекает в течение 1-3 ч при умеренной интенсивности перемешивания фаз ( $60-120 \text{ min}^{-1}$ ) и комнатной температуре. При этом положительный эффект по истечении 5 ч обработки не выявлен. Лучшие результаты по выделению КПК из льняного масла получены

на образцах ПАМ голубого и черного цветов (соответственно 5,5 и 4,5 мг  $\text{I}_2/\text{g}$  сорбента).

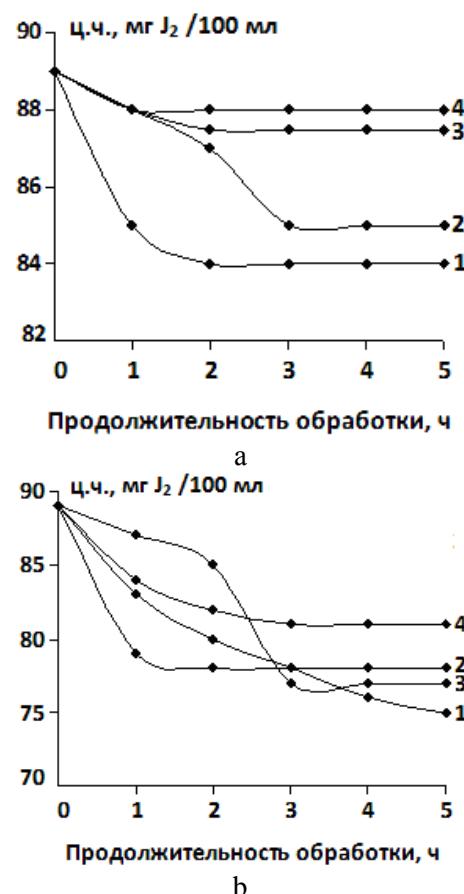


Рис. 4. Сравнительный эффект выделения КПК из льняного масла при введении в него 1 (а) и 3 % (б) ПАМ. Вид глины:

1 – голубая; 2 – черная; 3 – зеленая; 4 – розовая

Fig. 4. Comparative effect of isolation of pigment complex components from linseed oil at introducing 1 (a) and 3% (b) of natural aluminosilicate materials. Type of clay: 1 – blue; 2 – black; 3 – green; 4 – pink

Казалось бы, сорбционные свойства ПАМ, содержащих примесный каолинит (в частности, розовой глины), в льняном масле тоже должны быть выражены вполне отчетливо, поскольку на базальных гранях и ребрах таких частиц имеются как кислотные, так и основные поверхностные центры [7]. Например, дополнительная бренстедовская кислотность в ПАМ розового цвета обусловлена, в частности, примесью сапонита, объясняется протеканием процесса изоморфного замещения  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  в его тетраэдрических листах. При этом из маслосодержащих сред может быть извлечен широкий спектр соединений различной природы. Однако в отношении КПК природная розовая глина, как следует из представленных на рис. 4 данных, действует не столь активно, как ПАМ голубого и черного цветов. В то же время повышенный эффект, достигаемый нами в отношении сопутствующих СЖК в присутствии со-

ставляющей монтмориллонита (ПАМ голубого цвета), вполне может объясняться с позиций кислотно-основных свойств поверхности указанного материала. Рассмотрим, в частности, рК спектр голубой глины (рис. 5), представляющий собой функциональную зависимость мольной доли той или иной кислотно-основной группы в составе анализируемого соединения  $q$  (определяется площадью соответствующей заштрихованной области) от характеризующей эту группу величины рК, в виде набора дискретных линий или пиков, как это описано в [11]. Из рис. 5 видно, что в рК спектре, снятом для образца голубого ПАМ, наблюдается интенсивная линия при рК в области 7. Это связано с наличием на поверхности указанного ПАМ нейтральных центров с приблизительно одинаковым количеством тетраэдров и октаэдров в его структуре. В свою очередь, линии при рК в области 4, 5 и 6 свидетельствуют о присутствии на поверхности порошка голубой глины кислотных бренстедовских центров в значительных количествах. Они образуются при сдвиге электронной плотности от атома водорода на орбиталь кислорода, что связано с наличием большого количества тетраэдров в структурах глин, у которых вершинные OH-группы обладают повышенной способностью к отдаче протонов. Известно, что бренстедовская кислотность для соединений диоксида кремния является результатом влияния весьма немногих гидроксильных групп.

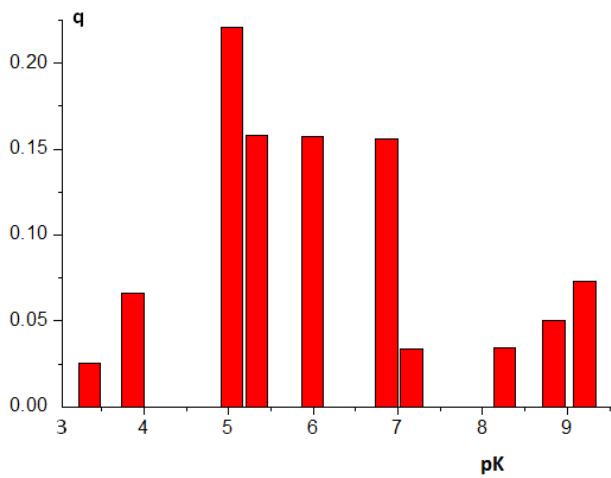


Рис. 5. рК спектр для образца голубой глины  
Fig. 5. pK spectrum of blue clay sample

В связи с представленными данными, подтверждена эффективность использования ПАМ различного состава для выделения сопутствую-

щих ингредиентов из льняного масла, при котором степень очистки последнего может быть осуществлена до «высшего сорта».

## ЛИТЕРАТУРА

1. Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С., Разговорова М.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 12. С. 72-74;  
**Razgovorov P.B., Nagornov R.S., Razgovorova M.P.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 12. P. 72-74 (in Russian).
2. Разговоров П.Б., Ситанов С.В., Козлов В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. Вып. 1. С. 34-37;  
**Razgovorov P.B., Sitanov S.V., Kozlov V.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2002. V. 45. N 1. P. 34-37 (in Russian).
3. Разговоров П.Б., Ситанов С.В., Прокофьев В.Ю., Смирнов К.В. // Химия растит. сырья. 2007. № 4. С. 111-116;  
**Razgovorov P.B., Sitanov S.V., Prokofiev V.Yu., Smirnov K.V.** // Khimiya rastitelnogo syriya. 2007. N 4. P. 111-116 (in Russian).
4. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Смирнов К.В., Ильин А.П., Шушкина Е.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 6. С. 56-59;  
**Prokofiev V.Yu., Razgovorov P.B., Smirnov K.V., Iljin A.P., Shushkina E.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 6. P. 56-59 (in Russian).
5. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Захаров О.Н., Ильин А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 7. С. 65-69;  
**Prokofiev V.Yu., Razgovorov P.B., Zakharov O.N., Iljin A.P.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 7. P. 65-69 (in Russian).
6. Разговоров П.Б. Научные основы создания композиционных материалов из технических и природных силикатов. Автореф. дис. ... д.т.н. Иваново: ИГХТУ. 2008. 32 с.;  
**Razgovorov P.B.** Scientific bases of creation of the composite materials from technical and natural silicates. Extended abstract of dissertation for doctor degree on technical sciences. Ivanovo. ISUCT. 2008. 32 p. (in Russian).
7. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: Наук. думка. 1988. 248 с.;  
**Tarasovich Yu.I.** Structure and chemistry of surface of layered silicates. Kiev: Nauk. dumka. 1988. 248 p. (in Russian).
8. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б. // Химия растит. сырья. 2010. № 2. С. 159-164;  
**Prokofiev V.Yu., Razgovorov P.B.** // Khimiya rastitelnogo syriya. 2010. N 2. P. 159-164 (in Russian).
9. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Смирнов К.В., Шушкина Е.А., Ильин А.П. // Стекло и керамика. 2007. № 8. С. 29-32;  
**Prokofiev V.Yu., Razgovorov P.B., Smirnov K.V., Shushkina E.A., Iljin A.P.** // Steklo i keramika. 2007. N 8. P. 29-32 (in Russian).
10. Hable M., Barlow P.J. // J. Amer. Oil Chem. Soc. 1992. V. 69. N 4. P. 379– 383.
11. Рязанов М.А., Дудкин Б.Н. // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. № 6. С. 831;  
**Ryazanov M.A., Dudkin B.N.** // Kolloid. Zhurn. 2003. V. 65. N 6. P. 831 (in Russian).

А.Д. Дмитриева, В.А. Кузьменко, Л.С. Одинцова, О.И. Одинцова

## СИНТЕЗ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ДЛЯ ПРИДАНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ БАКТЕРИЦИДНЫХ СВОЙСТВ

(Ивановского государственного химико-технологического университета)  
e-mail: odolga@yandex.ru

*Химическим методом в водной среде проведен синтез наночастиц серебра с помощью различных восстановителей при использовании в качестве стабилизаторов гетерогенной системы синтетических полиэлектролитов. Исследованы антибактериальные свойства наночастиц серебра, синтезированных в различных условиях, и их композитов с известными антибиотиками и природными бактерицидами.*

**Ключевые слова:** серебро, наночастицы, стабилизация, синтетический полиэлектролит, антимикробная отделка текстильных материалов

Вследствие длительного использования человеком синтетических антибиотиков, их терапевтическая ценность уменьшилась из-за появления устойчивых к ним микроорганизмов [1]. Развитие сопротивляемости микроорганизмов к антибиотикам происходит из-за мутации микроорганизма, а также из-за приобретения частей ДНК от других организмов. Однако уже на протяжении многих лет бактерии и вирусы не способны выработать «иммунитет» к серебру [2]. В свою очередь, серебро в небольших концентрациях полностью безопасно для млекопитающих животных и человека, рептилий, растений и всех других живых существ, имеющих многоклеточное строение, но губительно для большинства бактерий и вирусов.

Современные успехи в области нанотехнологии открывают уникальные возможности для разработки принципиально новых технологических процессов получения наноразмерных антимикробных препаратов на основе наночастиц серебра [3]. Эффективность использования наночастиц металлов в значительной мере обусловлена возможностью получать частицы заданного размера и свойств, удовлетворяющие требованиям данной научной или практической задачи [4]. При этом наиболее значимым является синтез достаточно стабильных наночастиц, в течение длительного времени сохраняющих высокую химическую или биологическую активность.

Один из немногих известных на сегодняшний день эффективных путей стабилизации, широко применяемых на практике, заключается в получении наночастиц металлов в обратных мицеллах с использованием флавоноидов. Однако этот способ является достаточно трудоемким и не может быть реализован в текстильном производстве [5].

Создание и применение антимикробных текстильных материалов будет способствовать

профилактике инфекционных заболеваний, особенно в больничных условиях. Актуальность придания текстильным материалам антимикробных свойств увеличивается в связи с появлением новых негативных антропогенных факторов, влияющих на здоровье человека: техногенных катастроф, стихийных бедствий, загрязнений биосферы [6].

Доступными и эффективными препаратами, применяемыми в процессе антимикробной отделки текстильных материалов, являются такие известные химические соединения, как катамин АБ, хлоргексидина биглюконат, полиметиленгуанидины (ПАГи).

Однако при использовании этих катионактивных веществ в большинстве случаев наблюдается специфичность их воздействия на определенные виды микроорганизмов, проявляющаяся либо в отсутствии антимикробного действия на определенные тест-культуры, либо его недостаточности [7].

Целью настоящего исследования являлся синтез наночастиц серебра, стабилизованных синтетическими полиэлектролитами [8], и разработка на их основе бактерицидных текстильных материалов.

Исходным объектом служил водный раствор нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$  квалификации «ч.д.а.». Концентрация серебра в исследуемых растворах составляла  $1,177 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. В качестве восстановителей применяли водные растворы аскорбиновой кислоты, тиомочевины, дитионита и оксалата натрия с концентрацией от 0,1 до 6 моль/дм<sup>3</sup>, которые готовили путем внесения соответствующей навески в охлажденную бидистиллированную воду при непрерывном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Для синтеза наночастиц серебра к раствору нитрата серебра определенной концентрации добавляли раствор восстановителя. Соотношение растворов варьировали. В некоторых

случаях вводили растворитель – этиловый спирт [9]. Для стабилизации гетерогенной системы использовали анионные полиэлектролиты – производные поликарбоксилатов, концентрацию которых варьировали в интервале от  $0,4 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> до  $0,4 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>. Приготовленные растворы нитрата серебра с восстановителем и стабилизатором подвергали нагреванию до температуры 30-90 °C в течение 5-60 мин. Реакцию восстановления серебра проводили на воздухе. Рецепты приготовления коллоидных растворов серебра приведены в табл.1.

Для идентификации полученных коллоидных растворов наносеребра и описания устойчивости их во времени использовали оптический метод [10], основанный на измерении спектра поглощения растворов в области 300-700 нм при комнатной температуре. Оптические измерения выполняли на спектрофотометре «U-2001».

**Таблица 1**  
Композиции для синтеза наночастиц серебра  
*Table 1. The compositions for the synthesis of silver nanoparticles*

№ композиции	Последовательность приготовления композиции, г/л
4	Этиловый спирт, 96% – 10 мл $\text{AgNO}_3$ , ( $1,177 \cdot 10^{-3}$ моль/дм <sup>3</sup> ) – 10 мл Акремон LK-2, 40 % (1 г/л) – 5 мл Дитионит натрия, ( $5,75 \cdot 10^{-3}$ моль/дм <sup>3</sup> ) – 1 мл Нагревание в течение 10 мин
6	$\text{AgNO}_3$ ( $1,177$ моль/дм <sup>3</sup> ) – 10 мл Акремон LK-2 (1г/л) – 5 мл Оксалат натрия, ( $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм <sup>3</sup> ) – 1 мл Нагревание в течение 5 мин
61	Этиловый спирт, 96% – 5 мл $\text{AgNO}_3$ , ( $1,177 \cdot 10^{-3}$ моль/дм <sup>3</sup> ) – 10 мл Акремон LK-2, 40 % (1 г/л) – 5 мл Дитионит натрия, ( $5,75 \cdot 10^{-3}$ моль/дм <sup>3</sup> ) – 1 мл Нагревание в течение 10 мин.
62	$\text{AgNO}_3$ ( $1,177 \cdot 10^{-3}$ моль/дм <sup>3</sup> ) – 10 мл Акремон LK-2, 40 % (1 г/л) – 3 мл Дитионит натрия, ( $5,75 \cdot 10^{-3}$ моль/дм <sup>3</sup> ) – 0,8 мл Нагревание в течение 10 мин
63	$\text{AgNO}_3$ ( $1,177 \cdot 10^{-3}$ моль/дм <sup>3</sup> ) – 10 мл Акремон LK-2, 40 % (1 г/л) – 5 мл Дитионит натрия, ( $5,75 \cdot 10^{-3}$ моль/дм <sup>3</sup> ) – 1 мл Нагревание в течение 10 мин

В спектрах растворов, содержащих в качестве восстановителей оксалат натрия, тиомочевину и аскорбиновую кислоту (рис. 1, кр. 2) в рассматриваемых условиях не наблюдалось ярко выраженных максимумов поглощения, характерных для частиц наносеребра. Спектры поглощения растворов, приготовленных с дитионитом натрия, практически во всех представленных случаях

имеют полосу поглощения вблизи 420 нм (рис. 1, кр. 1, 3). Это указывает на присутствие в растворе металлических наночастиц. Средний размер таких частиц составляет 45-50 нм [10].

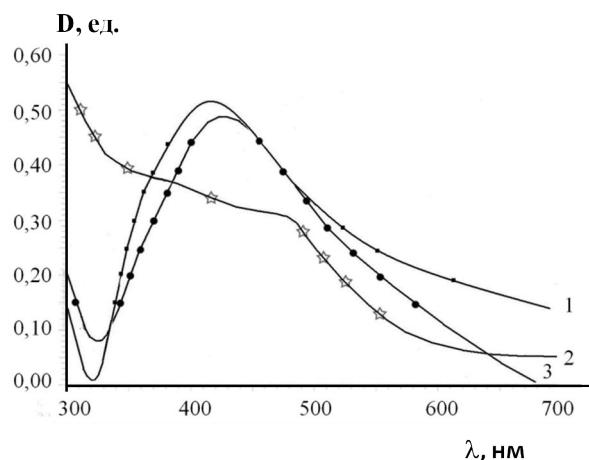


Рис. 1. Оптические спектры поглощения гидрозоля серебра, полученного по рецептам: 63 (1), 6 (2), 62 (3)

Fig. 1. Optical adsorption spectra for silver hydrosol obtained on recipes of 63 (1), 6 (2), 62 (3)

Визуально было отмечено различие в окраске коллоидных растворов: при восстановлении нитрата серебра дитионитом натрия в водной среде получили раствор темного оливкового цвета, что свидетельствует о синтезе частиц серебра более крупного размера (ассоциация частиц); при восстановлении в присутствии растворителя этилового спирта – раствор коричнево-оранжевого цвета, что указывает на наличие более мелких частиц серебра.

Спектрофотометрический анализ полученных в присутствии этилового спирта проб показал, что в спектре появилась полоса поглощения, соответствующая 390 нм, отвечающая плазмонному пику серебра. В соответствии с данными работы [11] средний размер синтезированных наночастиц серебра с этим случае составляет 15 нм.

В процессе хранения всех полученных образцов гидрозолей серебра величина максимума оптической плотности оставалась практически неизменной в течение 6 мес, что свидетельствует о высокой стабильности полученной гетерогенной системы.

Для оценки антибактериальной активности наночастиц серебра диско-диффузионным методом [12] использовали следующие культуры: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus saprophyticus*, *Enterobacter sarrazinii*, полученные в баклаборатории областного тубдиспансера г. Иваново. С этой целью изучаемые препараты наносили на стерилизованный диск фильтровальной бумаги, помещали в стерилизованные

чашки Петри, а затем засевали газоном суточной культуры соответствующего микроорганизма на питающую среду. Посевы инкубировали в течение 24 ч в термостате при температуре 37 °C, результаты определяли по размерам зон подавления роста бактерий.

Максимальную антибактериальную активность по отношению к *Staphylococcus aureus* проявляет коллоидный раствор серебра, полученный по рецепту №4 в присутствии этилового спирта (табл. 2).

**Таблица 2**  
Антибактериальная активность различных составов на основе наносеребра по отношению к микроорганизмам

**Table 2. Antibacterial activity of various compositions based on nano-silver with respect to microorganisms**

Исследуемые микроорганизмы	№ со-става	Исследуемый препарат	Зона подавления, мм
<i>Escherichia coli</i>	1	Серебро (4)	4
	2	Рифампицин	30
	3	Рифампицин + наносеребро (4)	26
	4	Прополис	30
	5	Прополис+наносеребро (4)	36
<i>Staphylococcus saprophyticus</i>	6	Фурадонин	45
	7	Фурадонин + наносеребро (4)	42
	8	Серебро (4)	32
<i>Staphylococcus aureus</i>	9	Серебро (4)	28
	10	Прополис + Рифампицин + наносеребро (4)	24
	11	Серебро (61)	20
	12	1% р-р бриллиантового зеленого	16
	13	1% р-р бриллиантового зеленого + наносеребро (63)	36
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	14	Прополис 1% р-р	20
	15	Прополис+наносеребро(4)	28

В результате исследования антимикробной активности состава №4 на основе наночастиц серебра и различных антибактериальных препаратов (антибиотиков, раствора бриллиантового зеленого, прополиса) на следующие микроорганизмы: *E.coli*, *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus saprophyticus*, *Enterobacter sarae* получены фотографии (рис. 2), характеризующие количество микроорганизмов, сохраняющих свою жизнедеятельность вблизи антимикробных препаратов, которые подтверждают селективность их действия. На данных изображениях (рис. 2) четко видны диски, пропитанные вышеперечисленными антимикробными препаратами. Ореолы вокруг них, различные по диаметру и интенсивности окраски, – зоны ингибирования, определяющие пространство вокруг антимикробного препарата, в котором микроорганизм уничтожается или замедляется рост.

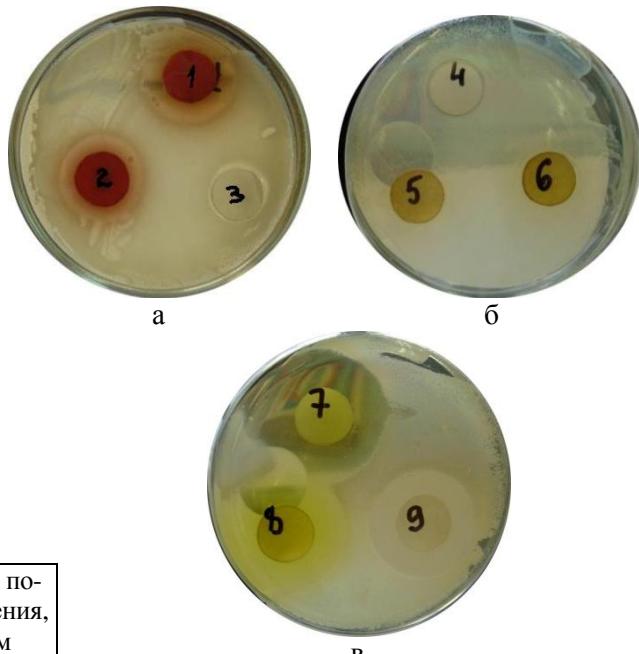


Рис. 2. Влияние вида антимикробных препаратов на величину зоны подавления микроорганизмов. а – *Escherichia coli*: 1 – раствор «Рифампицина», 2 – раствор «Рифампицина» и наночастиц серебра (4), 3 – раствор, содержащий частицы наносеребра (4); б – *Staphylococcus aureus*: 4 – раствор наночастиц серебра (4), 5 – раствор «Прополиса» и наночастиц серебра (4), 6 – раствор «Прополиса»; в – *Staphylococcus saprophyticus*: 7 – раствор «Фурадонина», 8 – раствор «Фурадонина» и наночастиц серебра(4), 9 – раствор наночастиц серебра (4)

Fig. 2. The influence of antimicrobial preparations type on the size of inhibition area of microorganisms.  
a – *Escherichia coli*): 1 – Rifampicinum solution;  
2 – Rifampicinumand silver nanoparticles solution (4);  
3 – solution with silver nanoparticles (4); б – *Staphylococcus aureus*: 4 – silver nanoparticles solution (4);  
5 – «Propolisum» and silver nanoparticles solution (4);  
6 – «Propolisum» solution. в – *Staphylococcus saprophyticus*: 7 – «Furadantinum» solution; 8 – «Furadantinum» and silver nanoparticles solution(4); 9 – silver nanoparticles solution(4)

Синтезированные наночастицы серебра проявляют различную активность к представителям грамположительной (стафилококкук *Staphylococcus*) и грамотрицательной (кишечной палочке *E.coli*) микрофлоры. Препарат №4 обладает максимальной бактерицидной активностью по отношению к *Staphylococcus*, доказательством чего служит увеличение диаметра зоны задержки роста микроорганизмов вблизи препарата до 28-32 мм, в случае *E.coli* зона ингибирования вблизи препарата составила только 4 мм. Результаты свидетельствуют о сложности обеспечения эффективной защиты текстильного материала от действия комплекса микрофлоры.

В связи с этим изучена антимикробная активность составов на основе наночастиц серебра и

широко известных антибиотиков и бактерицидных препаратов, в качестве которых использовали прополис, рифампицин, фурадонин и бриллиантовый зеленый, на различные микроорганизмы (табл. 2).

Исследуемые бактерицидные препараты показали достаточно высокую антибактериальную активность. Следует отметить, что концентрации компонентов в смеси были уменьшены в два раза по сравнению с испытуемыми индивидуальными веществами. Поэтому практически во всех рассматриваемых случаях можно выделить резкое возрастание антибактериального эффекта. Особенno высокой антибактериальной активностью обладают бинарные системы прополис – наносеребро по отношению к *Escherichii coli* и раствор бриллиантовый зеленый – наносеребро по отношению к *Staphylococcus aureus*.

Проведенные исследования позволяют рекомендовать разработанные составы для придания текстильным материалам медицинского назначения antimикробных свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Singh M., Singh S., Prasad S., Gambhir I.S. // Digest J. Nanomat. and Biostruct. 2008. V. 3. N 3. P. 115–122.
2. Tran Q. H., Nguyen V. Q., Le A.-T. // Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology. 2013. V. 4. P. 20.
3. Крутиков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Успехи химии. Т. 77. № 3. 2008. С. 242–269;  
Krutakov Yu.A., Kudrinskiy A.A., Olenin A.Yu., Lisichkin G.V. // Russ. Chem. Rev. V. 77. N 3. 2008. P. 233–257
4. Егорова Е.М., Ревина А.А., Ростовщикова Т.Н., Киселева О.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. С. 332–338;  
Egorova E.M., Revina A.A., Rostovshchikova T.N., Kiseleva O.I. // Vest. Mosk. Un-ta. Ser. 2. Khimiya. 2001. V. 42. P. 332–338 (in Russian).
5. Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В., Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Минск: Изд-во «Университетское». 1987. 270 с.;  
Sviridov V.V., Vorobyova T.N., Gaevskaya T.V., Stepanova L.I. Chemical deposition of metals from aqueous solutions. Minsk: Izdatelstvo «Universitetskoe». 1987. 270 p. (in Russian).
6. Adnan Haider and Inn-Kyu Kang // Advances in Materials Science and Engineering. 2014. P. 1-16.
7. Воинцева И.И., Гембизкий П.А. Полигуанидины – дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы. М: ЛКМ-пресс. 2011. 300 с.;  
Vointseva I.I., Gembitskiy P.A. Polyguanidines are disinfectants and multifunctional additives to composite materials. M.: LKM-press. 2011. 300 p. (in Russian).
8. Одинцова О.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технологии. 2009. Т. 52. Вып. 8. С. 3-9;  
Odintsova O.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 8. P. 3-9 (in Russian).
9. Husein, M. Rodil E., Vera J. // Langmuir. 2003. V. 19. N 20. P. 8467-8474.
10. Вишнякова Е.А., Сайкова С.В., Жарков С.М., Лихачкий М.Н., Михлин Ю.Л. // Сибир. федер. ун-т. 2009. Т. 2. № 1. С. 48-55;  
Vishnyakova E.A., Saiykova S.V., Zharkov S.M., Likhatskiy M.N., Mikhlin Yu.L. // Sibir. Federal. Un-t. 2009. V. 2. N 1. P. 48-55 (in Russian).
11. Подлегаева Л.Н., Руссаков Д.М., Созинов С.А., Морозова Т.В., Швайко И.Л., Звиденцова Н.С., Колесников Л.В. // Ползунов. вестн. № 3. 2009. С. 376-380;  
Podlegaeva L.N., Russakov D.M., Sozinov S.A., Morozova T.V., Shvaiyko I.L. Zvidentsova N.S., Kolesnikov L.V. // Polzunovsky vestnik. N 3. 2009. P. 376-380 (in Russian).
12. Редько Г.К., Стецюк О.У. // Клинич. микробиол. и антимикроб. химиотерапия. 2001. Т. 3. № 4. С. 348-354;  
Red'ko G.K., Stetsyuk O.U. // Klinicheskaya mikrobiologiya I antimikrobnaya khimioterapya. 2001. V. 3. N 4. P. 348-354 (in Russian).

НИИ термодинамики и кинетики химических процессов,  
кафедра химическая технология волокнистых материалов

**Р.Ш. Мисбахов, В.Е. Мизонов**

## **ЯЧЕЕЧНАЯ МОДЕЛЬ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В СФЕРИЧЕСКОЙ КАПЛЕ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ**

(Казанский государственный энергетический университет,  
Ивановский государственный энергетический университет)

e-mail: mizonov46@mail.ru

*Предложена нелинейная ячеичная математическая модель эволюции распределения температуры и фазового состава в затвердевающей при охлаждении сферической жидкой капле. Приведены примеры численного моделирования процесса. Показано, что модель термически тонкой капли дает значительную погрешность в расчете времени затвердевания.*

**Ключевые слова:** сферическая капля, охлаждение, фазовый состав, ячеичная модель, вектор состояния, матрица теплопроводности, фазовый переход

Получение дисперсных материалов путем охлаждения жидких капель расплава материала, диспергированного через специальные устройства – распространенный технологический процесс в химической промышленности, металлургии и других отраслях. Для надежного проектирования камер, в которых протекает процесс затвердевания жидких капель, важно иметь достоверные сведения о кинетике этого процесса. Его физическим содержанием является охлаждение капли в некоторой среде до температуры фазового перехода (затвердевания расплава), протекание фазового перехода при постоянной температуре с выделением скрытой теплоты затвердевания и дальнейшее охлаждение твердой частицы. Обычно для описания процесса в частицах малого размера в зависимости от величины критерия Био используют модель термически тонкого тела, когда лимитирующей стадией считается внешний теплообмен путем теплоотдачи, а внутри частицы в каждый момент времени в любой ее точке температура считается одинаковой. Это допущение значительно упрощает расчет и может обеспечить приемлемую точность, если при этом внутри частицы не происходит фазовых переходов (например, плавления или затвердевания), в процессе которых распределение температуры резко меняется, оказывая значительное влияние и на внешний теплообмен. В этом случае приходится привлекать уравнение теплопроводности, которое в этой модели является нелинейным, так как теплофизические свойства жидкой и твердой фазы могут существенно отличаться, а граница раздела фаз подвижна и заранее не известна. Аналитическое решение такой задачи не представляется возможным. Одним из эффективных численных методов его решения, доступных в инженерной практике,

является теория клеточных автоматов [1, 2]. Другой эффективный метод, которому авторы отдают предпочтение, – построение ячеичных моделей процесса, общие принципы которого изложены в работе [3], а в работах [4, 5] описаны его приложения к моделированию теплопереноса с фазовыми переходами. Целью настоящей статьи является распространение этого метода на описание кинетики затвердевания жидкой капли расплава при ее охлаждении.

Расчетная схема процесса показана на рис.1. Считается, что жидккая капля имеет сферическую форму и равномерно охлаждается с поверхности путем теплоотдачи в среду с температурой  $t_{out}$ , которая в общем случае может меняться с течением времени. Все это позволяет рассматривать процесс как сферически симметричный и строить его описание в сферическом секторе с углом  $\varphi$ . Этот сферический сектор разбит на  $m$  ячеек одинаковой радиальной протяженности  $\Delta r = R/m$  ( $R$  – радиус капли) со средними радиусами  $r_j$ . В каждый момент времени распределение теплофизических свойств и параметров состояния по объему каждой ячейки считается равномерным. Теплофизические свойства фаз (коэффициент теплопроводности  $\lambda$ , удельная теплоемкость  $c$  и плотность  $\rho$ ) также считаются известными и различаются нижними индексами  $L$  для жидкой фазы и  $S$  для твердой фазы.

При малых радиальных размерах ячеек их объемы распределены по средним радиусам согласно формуле:

$$V_j = r_j^2 \Delta r \varphi, \quad (1)$$

т.е. они имеют разный объем и, кроме того, разную площадь входного и выходного сечений.

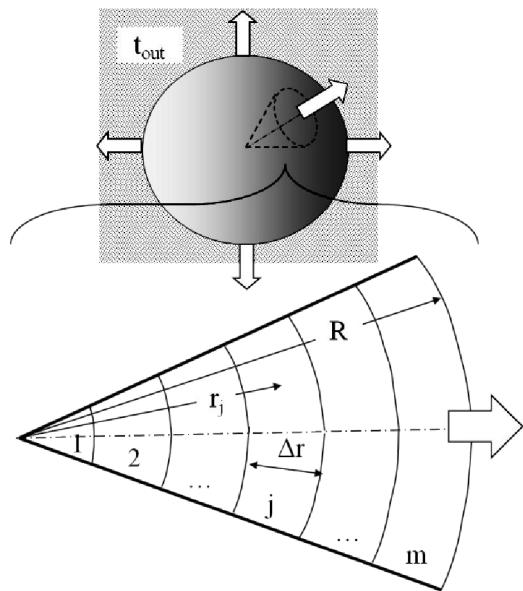


Рис. 1. Схема капли и представляющего ее сферического сектора, разделенного на ячейки

Fig. 1. The scheme of the droplet and its representative spherical sector divided onto the cells

В соответствии со стратегией ячеичного моделирования процесс наблюдается в дискретные моменты времени  $t_k = (k-1)\Delta t$ , где  $\Delta t$  – продолжительность временного перехода, а  $k$  – номер временного перехода (целочисленный аналог времени). Тепловое и фазовое состояния процесса представлены вектор-столбцами размером  $m \times 1$ . Это вектор распределения теплоты по ячейкам  $\mathbf{Q}$ , вектор распределения температуры  $\mathbf{t}$  и вектор распределения содержания твердой фазы  $\mathbf{m}_L$ . Аналогичными векторами описано распределение теплофизических свойств фаз и их сочетания.

Тепловое состояние и фазовый состав меняются от одного временного перехода к другому. Это изменение представлено двумя стадиями, происходящими одновременно. На первой стадии происходит перераспределение теплового состояния путем теплопроводности в теплоизолированной частице. Это перераспределение описывается рекуррентным матричным равенством

$$\mathbf{Q}^{k+1} = \mathbf{P}^k \mathbf{Q}^k, \quad (2)$$

где  $\mathbf{P}^k$  – матрица теплопроводности в цепи ячеек переменного объема с разными теплофизическими свойствами. Это трехдиагональная матрица размером  $m \times m$ , элементы  $j$ -го столбца которой рассчитываются по формулам:

$$P_{j-1,j}^k = \frac{\lambda_{j-1}^k}{c_j^k \rho_j^k} \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_j}\right)^2 \frac{\Delta t}{\Delta r^2}, \quad (3)$$

$$P_{j+1,j}^k = \frac{\lambda_j^k}{c_j^k \rho_j^k} \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_j}\right)^2 \frac{\Delta t}{\Delta r^2}, \quad (4)$$

$$P_{j,j}^k = 1 - P_{j-1,j}^k - P_{j+1,j}^k, \quad (5)$$

где множители в круглых скобках учитывают неравенство площадей при входе в ячейку и выходе из нее и являются аналогами коэффициентов Ляме при записи уравнения теплопроводности в обобщенных координатах. Вычислительная процедура (2) является устойчивой, если на главной диагонали матрицы не появляется отрицательных элементов, то есть  $p_{j,j}^k > 0$ . Это требование обеспечивается надлежащим выбором параметров дискретизации  $\Delta t$  и  $\Delta r$ .

По известному вектору  $\mathbf{Q}^k$  вектор распределения температуры определяется по формуле

$$t^k = \mathbf{Q}^k \cdot \mathbf{V} \cdot \mathbf{c} \cdot \mathbf{p}, \quad (6)$$

где оператор  $\cdot /$  означает поэлементное деление векторов.

На второй стадии учитывается внешний теплообмен и возможные фазовые переходы в ячейках. Внешний теплообмен описывается обычной формулой теплоотдачи для последней ячейки цепи с номером  $m$ :

$$Q_m^{k+1} := Q_m^{k+1} - \alpha^k (t_m^{k+1} - t_{out}^k) \pi R^2 \phi \Delta t, \quad (7)$$

где  $:=$  – оператор присваивания,  $\alpha^k$  – коэффициент теплоотдачи,  $t_{out}^k$  – температура окружающей среды, причем подчеркивается, что обе последних величины могут меняться с течением времени.

Фазовые переходы учитываются следующим образом. На второй стадии описания процесса температура в каждой ячейке сравнивается с температурой плавления/затвердевания  $t_{me}$ . Если оказывается, что ее температура меньше температуры затвердевания  $t_j^{k+1} < t_{me}$ , и содержание твердой фазы не превышает ее максимальное содержание в ячейке  $m_{Lj}^{k+1} < m_{Sj0}$  (затвердела еще не вся жидкость), то теплота  $(t_{me} - t_j^{k+1}) V_j c_j^{k+1} \rho_j^{k+1}$  идет на формирование твердой фазы, содержание которой становится

$$m_{Lj}^{k+1} := m_{Lj}^{k+1} + (t_{me} - t_j^{k+1}) V_j c_j^{k+1} \rho_j^{k+1} / \gamma, \quad (8)$$

где  $\gamma$  – удельная теплота затвердевания, а температура в ячейке приравнивается температуре затвердевания  $t_j^{k+1} = t_{me}$ . Такая корректировка фазового состояния ячейки продолжается до тех пор, пока не затвердеет весь содержавшийся в ней жидкий материал.

На каждом временном переходе в формулы (3)-(5) для расчета элементов матрицы  $\mathbf{P}^k$  подставляются те значения теплофизических свойств, которые соответствуют фазовому состоянию ячеек: если материал в ячейке полностью жидкий, то величины с индексом L, если полностью твердый, то величины с индексом S, если в ячейке находится смесь фаз, то их среднемассовые значения.

Равенства (1)-(8) полностью описывают распределенную по радиусу кинетику затвердева-

ния капли. Ниже приведены некоторые результаты расчетов, демонстрирующие работоспособность модели и ее физическую непротиворечивость на примере капли диаметром 1 мм. В качестве модельного материала принят материал со следующими свойствами:  $\lambda_L = 1 \text{ Вт}/\text{м}^{\circ}\text{К}$ ;  $\lambda_S = 0,5 \text{ Вт}/\text{м}^{\circ}\text{К}$ ;  $c_L = 4 \text{ Кдж}/\text{кг}^{\circ}\text{К}$ ;  $c_S = 2 \text{ Кдж}/\text{кг}^{\circ}\text{К}$ ;  $\rho_L = \rho_S = 1000 \text{ кг}/\text{м}^3$ ,  $t_{me} = 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $r = 300 \text{ Кдж}/\text{кг}$ . Начальная температура расплава принята равной  $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , температура окружающей среды –  $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , коэффициент теплоотдачи принят постоянным и равным  $80 \text{ Вт}/\text{м}^2 \cdot \text{К}$ .

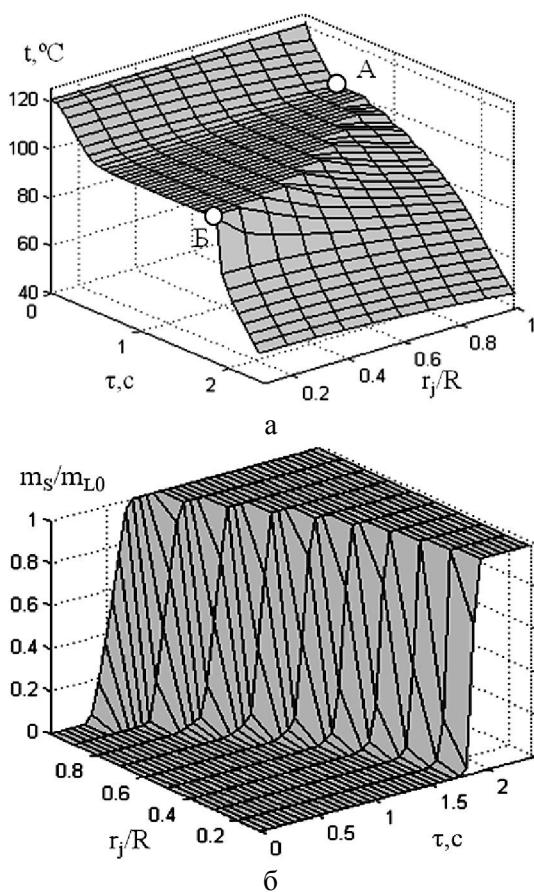


Рис. 2. Эволюция распределения температуры (а) и содержания твердой фазы (б) при охлаждении капли

Fig. 2. Evolution of temperature distribution (a) and solid phase content (b) during cooling the droplet

На рис. 2 показана эволюция распределения температуры и формирования твердой фазы. Сначала происходит охлаждение частицы до температуры отвердевания (рис. 2а). На этой стадии процесса распределение температуры по радиусу близко к равномерному. Однако, некоторый перекос температуры в сторону периферии существует. Поэтому, начиная с момента времени, соответствующего точке А на графике, на периферии начинается затвердевание жидкого материала. Поскольку при затвердевании температура остается

постоянной, то затвердевающие (но не полностью твердые) ячейки не «пропускают» теплоту наружу, и на графике формируется горизонтальная площадка, заканчивающаяся только к моменту полного затвердевания ядра капли, соответствующему точке Б. Очевидно, что на этой стадии распределение параметров состояния по радиусу весьма неравномерно. После точки Б продолжается охлаждение полностью затвердевшей частицы, которое вскоре опять становится практически равномерным по радиусу. Рис. 2б иллюстрирует кинетику образования твердой фазы в различных ячейках. Характерные точки этого графика полностью совпадают с соответствующими точками графика температуры.

Рис. 3 иллюстрирует кинетику затвердевания капли через изменение по времени величины  $\psi$  – относительного содержания твердой фазы. Расчеты выполнены при различных значениях коэффициента теплоотдачи  $\alpha$ . Очевидно, что его величина при прочих равных условиях оказывает ключевое влияние на общую продолжительность процесса.

Ячеичная модель автоматически переходит в модель термически тонкого тела, если цепь представить только одной ячейкой ( $m = 1$ ). На рис. 3 штриховой линией показана кинетика затвердевания, рассчитанная по модели термически тонкого тела. Очевидно, что ее использование дает существенно заниженное время полного затвердевания капли.

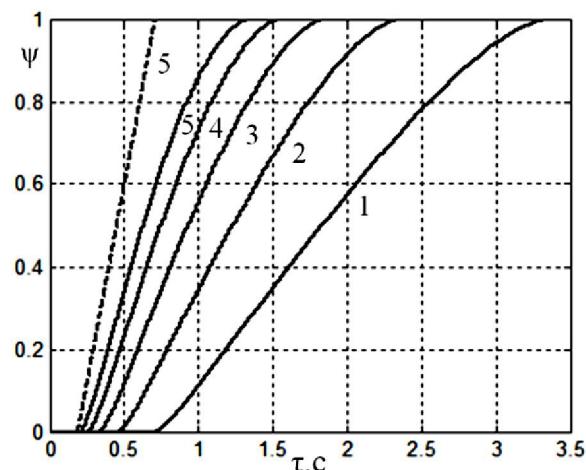


Рис. 3. Кинетика затвердевания капли при различных коэффициентах теплоотдачи  $\alpha$ ,  $\text{Вт}/\text{м}^2 \cdot \text{К}$ : 1 – 40, 2 – 60, 3 – 80, 4 – 100, 5 – 120

Fig. 3. Droplet solidification kinetics at different values of heat emission coefficient  $\alpha$ ,  $\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$ : 1 – 40, 2 – 60, 3 – 80, 4 – 100, 5 – 120

Необходимо отметить, что допущение о постоянстве во времени коэффициента теплоотдачи приемлемо не во всех случаях, а, например, в

случае, если капля затвердевает, находясь в равновесии в восходящем потоке газа, когда скорость ее обтекания остается постоянной. Если капля диспергируется с некоторой начальной скоростью в неподвижную среду, то ее скорость из-за сопротивления среды уменьшается, а, следовательно, уменьшается и коэффициент теплоотдачи. Предложенная модель предусматривает переменность этого коэффициента, но в этом случае ее необходимо объединить с динамическими уравнениями движения капли, что выходит за рамки настоящей статьи.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 15-38-50832\15.

## ЛИТЕРАТУРА

- Бобков С.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 3. С. 109-114;
- Bobkov S.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 3. P. 109-114 (in Russian).
- Бобков С.П., Войтко Ю.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 11. С. 126-128;
- Bobkov S.P., Voiytko Yu.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 11. P. 126-128 (in Russian).
- Berthiaux H., Mizonov V., Zhukov V. // Powder Technology. 2005. V. 157. P. 128-137.
- Мизонов В.Е., Елин Н.Н., Попельщико А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 4. С. 112-115;
- Mizonov V.E., Yelin N.N., Popelyshko A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 52. N 4. P. 112-115 (in Russian).
- Mizonov V.E., Yelin N.N., Sakharov A. // Appl. Therm. Engin. 2015. V. 79. P. 149-152.

Кафедра прикладной математики

УДК 66.011: 66.047

А.Г. Липин, А.А. Липин, А.В. Шибашов

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУШКИ ФОРПОЛИМЕРА ПОЛИАКРИЛАМИДА ПРИ КОНДУКТИВНОМ ПОДВОДЕ ТЕПЛОТЫ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: piaxt@isuct.ru

*Рассмотрен второй этап двухстадийного процесса синтеза полиакриламида, на котором дополнительная полимеризация форполимера совмещается с сушкой продукта. Предложена математическая модель, позволяющая прогнозировать рациональные технологические параметры процесса сушки. Проведено сопоставление опытных данных с результатами численного эксперимента.*

**Ключевые слова:** акриламид, полиакриламид, полимеризация, форполимер, сушка, совмещенный процесс, математическая модель

Данная работа является частью исследований, посвященных разработке экологически безопасных технологических систем синтеза водорастворимого полиакриламида с использованием совмещенных полимеризационно-десорбционных процессов [1, 2].

Полиакриламид и сополимеры акриламида благодаря уникальному комплексу свойств широко используются в качестве загустителей, пленкообразователей, стабилизаторов суспензий, шлихтующих препаратов в текстильной промышленности, коагулянтов и флокулянтов, агентов, снижаю-

щих гидравлическое сопротивление, структурообразователей почв, защитных реагентов в буровой технике.

Синтез водорастворимого полиакриламида полимеризацией в концентрированных водных растворах акриламида является высокоэффективным и экологически безопасным процессом. Этот способ имеет ряд известных преимуществ перед супензионной и эмульсионной полимеризацией, к которым, в частности, относятся сокращение расхода мономера за счет исключения образования латекса и потеря с водой, более полное ис-

пользование теплоты реакции, снижение трудозатрат за счет уменьшения числа раздельных операций. Кроме того, при этом не требуется применения большого количества обессоленной воды, диспергаторов и очистки сточных вод.

При переходе к синтезу в концентрированных водных растворах мономера появляются определенные трудности, вызванные протеканием полимеризации на заключительной стадии в высоковязкой среде. В этих условиях существенно возрастает роль диффузионных процессов, и диффузия лимитирует не только реакции обрыва цепи и инициирования, но и все элементарные реакции. Скорость полимеризации снижается настолько, что не удается достигнуть требуемых степеней превращения мономеров [1].

Одним из путей преодоления этих трудностей является совмещение процесса полимеризации до глубоких степеней превращения с удалением растворителя из форполимера. Такой технологический прием позволяет сократить длительность технологического цикла. Кроме того, снижаются затраты энергии на сушку, так как часть влаги испаряется за счет теплоты реакции полимеризации [2].

В наших опытах использовались водные растворы с содержанием 33% акриламида. Реакция инициировалась окислительно-восстановительной системой, что позволяет проводить первый этап синтеза при температуре порядка 30 °С. На втором этапе полученный форполимер, имеющий желатинообразное состояние, наносится равномерным слоем на подложку. Дальнейшая полимеризация с одновременным удалением растворителя из форполимера осуществляется в сушильной камере в условиях, когда химическая реакция опережает процесс сушки.

В данной работе рассматривается решение внутренней задачи тепломассопереноса при кондуктивной сушке плоского слоя форполимера и совместно протекающем процессе дополимеризации в следующей постановке:

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} = \frac{K_m(v)}{h^2} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}, \quad 0 < x < 1, \tau > 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = \frac{a_t(v)}{h_1^2} \frac{\partial^2 t}{\partial x_1^2} + \frac{\Delta H}{c_m \rho} \omega(C_m, t_{cp}), \quad -1 < x_1 < 1, \tau > 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_m}{\partial \tau} = -\omega(C_m, t_{cp}), \quad \tau > 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial U(0, \tau)}{\partial x} = 0, \quad (4)$$

$$j_m = \beta_p \cdot \Delta P = -\rho_0 \frac{K_m(v)}{h} \frac{\partial U(1, \tau)}{\partial x}, \quad (5)$$

$$t(-1, \tau) = t_{ct}, \quad (6)$$

$$\frac{\lambda}{h_1} \cdot \frac{\partial t(1, \tau)}{\partial x_1} = \alpha [t_c - t(1, \tau)] - r^* \cdot j_m, \quad (7)$$

$$U(x, 0) = U_0, \quad t(x, 1, 0) = t_0, \quad CM(0) = C_0. \quad (8)$$

Здесь  $v = \{t_{cp}, U_{cp}\}$  – совокупность средних значений параметров процесса;  $K_m$  – коэффициент массопроводности;  $j_m$  – поток испаряемой влаги с поверхности;  $a_t$  – коэффициент температуропроводности;  $x = r/h$ ,  $x_1 = 2r/h - 1$  – безразмерные координаты;  $h$  – толщина пластины материала,  $h_1 = 0.5h$ ;  $\alpha, \beta$  – коэффициенты тепло- и массоотдачи,  $t_{ct}$  – температура теплоотдающей поверхности,  $r^*$  – удельная теплота парообразования,  $\Delta P$  – движущая сила процесса сушки, выраженная как разность парциальных давлений,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности,  $t_c$  – температура среды,  $C_m$  – концентрация мономера,  $\omega(C_m, t_{cp})$  – скорость процесса полимеризации. Считаем, что  $K_m, a_t$  и скорость полимеризации зависят от средних по толщине материала влагосодержания и температуры.

Выбранная система координат иллюстрируется расчетной схемой, приведенной на рис. 1. Для решения этой задачи воспользуемся одной из разновидностей метода Галеркина – тау-методом [3, 4].

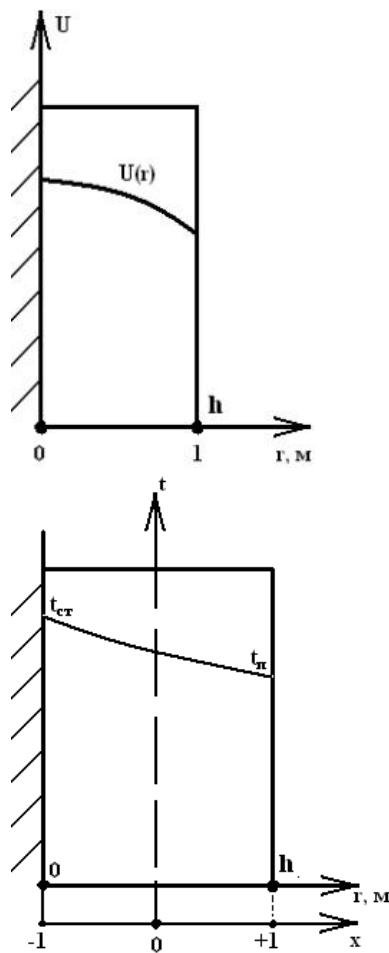


Рис. 1. Расчетная схема  
Fig. 1. The scheme for calculation

Приближенное решение задачи ищется в виде ряда по многочленам Лежандра  $\varphi_j(x)$ :

$$U(x, \tau) = \sum_{i=0}^n a_i(\tau) \cdot \varphi_i(x), i=0,2,\dots,n - \text{четное}, \quad (9)$$

$$t(x_1, \tau) = \sum_{j=0}^N A_j(\tau) \cdot \varphi_j(x_1), j=0,1,2,\dots,N - \text{четное}. \quad (10)$$

Полиномы Лежандра являются полной системой функций и обладают свойством ортогональности на стандартном отрезке  $[-1; 1]$ :

$$(\varphi_j, \varphi_k) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \varphi_j(x) \cdot \varphi_k(x) dx = \begin{cases} 0, & j \neq k \\ 1/(2j+1), & j = k \end{cases}$$

Это свойство полиномов Лежандра значительно сокращает объем вычислений при применении метода Галеркина. Для многочленов Лежандра справедлива рекуррентная формула:

$$(n+1) \cdot \varphi_{n+1}(x) - (2n+1) \cdot x \cdot \varphi_n(x) + n \cdot \varphi_{n-1}(x) = 0, \quad (11)$$

по которой может быть найден многочлен Лежандра любой степени. Пять многочленов низших порядков имеют вид:

$$\varphi_0(x) = 1; \varphi_1(x) = x; \varphi_2(x) = (3x^2 - 1)/2; \quad (12)$$

$$\varphi_3(x) = (5x^3 - 3x)/2; \varphi_4(x) = (35x^4 - 30x^2 + 3)/8$$

Тау-метод в отличие от традиционного метода Галеркина не выдвигает требований, чтобы пробные функции по отдельности удовлетворяли граничным условиям. Наличие в пробном решении (9) полиномов только четных степеней обеспечивает автоматическое выполнение условия (4). Подставив выражения (9), (10) в исходные уравнения (1), (2) и выполнив процедуру Галеркина, приходим к системе обыкновенных дифференциальных уравнений относительно неизвестных коэффициентов:

$$da_i(\tau)/d\tau = \gamma_1(v) \cdot b_i(\tau), i = 0,2,\dots,n-2, \quad (13)$$

$$dA_j(\tau)/d\tau = \gamma_2(v) \cdot B_j(\tau) + q_j, j = 0,1,2,\dots,N-2 \quad (14)$$

Здесь  $\gamma_1(v) = k(v)/h^2$ ,  $\gamma_2(v) = a_t(v)/h_1^2$ .

Коэффициенты  $B_j$ ,  $b_i$  определяются по формулам [2]:

$$B_j = \left(j + \frac{1}{2}\right) \sum_{p=j+2}^N [p(p+1) - j(j+1)] A_p, \\ j = 0,1,\dots,N-2, p+j - \text{четное}, \quad (15)$$

$$b_i = \left(i + \frac{1}{2}\right) \sum_{p=i+2}^n [p(p+1) - i(i+1)] a_p, \\ i = 0,2,\dots,n-2, p+i - \text{четное}, \quad (16)$$

$$q_0 = \frac{\Delta H}{c_m \cdot \rho} \omega(C_m, t_{cp}), q_j = 0 \text{ при } j \neq 0. \quad (17)$$

Отметим, что для нахождения средних по толщине материала значений влагосодержания и температуры не требуется операции интегрирования.  $U_{cp} = a_0$ ,  $t_{cp} = A_0$  – вследствие свойств полиномов Лежандра. Три коэффициента  $A_N$ ,  $A_{N-1}$ ,  $a_n$  находим, потребовав удовлетворения пробными решениями (9), (10) граничных условий (5)-(7).

В работе [3] показано, что при реализации граничного условия (5) коэффициент  $a_n$  рассчитывается по формуле:

$$a_n = -\frac{h}{K_m \cdot \rho_0 \cdot \xi_n} \cdot \left( \beta \cdot \Delta P + \frac{K_m \cdot \rho_0}{h} \sum_{p=2}^{n-2} \xi_p a_p \right), \quad (18)$$

где  $\xi_p = \sum_{j=0}^{p-1} (2j+1)$  -  $p+j$  - нечетное.

Коэффициент  $A_N$  находится по выражению

$$A_N = \frac{\alpha \cdot t_c - r^* j_m - \frac{\lambda(v)}{h} \sum_{p=2}^{N-2} \xi_p \cdot A_p - \alpha \sum_{j=0}^{N-2} A_j}{\alpha + \frac{\lambda(v)}{h} \xi_N} \quad (19)$$

Коэффициент  $A_{N-1}$  находим, потребовав удовлетворения решения (10) граничному условию (6), получаем:

$$A_{N-1} = \sum_{j=0}^{N-2} (-1)^j \cdot A_j(\tau) + A_N - t_{cr}. \quad (20)$$

Вычислительный эксперимент показал, что для большинства практических случаев в пробном решении достаточно четырех-шести многочленов Лежандра низших порядков. Рассмотрим частный случай. Ограничимся  $N=4$ ,  $n=6$ .

$$U(x, \tau) = \sum_{i=0}^6 a_i(\tau) \cdot \varphi_i(x), i=0,2,4,6, \quad (21)$$

$$t(x_1, \tau) = \sum_{j=0}^4 A_j(\tau) \cdot \varphi_j(x_1), j=0,1,2,3,4. \quad (22)$$

Система обыкновенных дифференциальных уравнений относительно неизвестных коэффициентов решения (21), (22) запишется в виде:

$$da_0/d\tau = \gamma_1 \cdot (3a_2 + 10a_4 + 21a_6), \quad (23)$$

$$da_2/d\tau = \gamma_1 \cdot (35a_4 + 85a_6), \quad (24)$$

$$da_4/d\tau = \gamma_1 \cdot 99a_6, \quad (25)$$

$$dA_0/d\tau = \gamma_2 \cdot (3A_2 + 10A_4) + q_0, \quad (26)$$

$$dA_1/d\tau = \gamma_2 \cdot 45A_3, \quad (27)$$

$$dA_2/d\tau = \gamma_2 \cdot 105A_4. \quad (28)$$

Эти уравнения дополняются формулами для расчета коэффициентов  $A_3$ ,  $A_4$ ,  $a_6$ . Подставим решение (21) в граничное условие (5). Проводя алгебраические преобразования, получаем формулу:

$$a_6 = -(h \cdot j_m / (K_m \rho_0) + 3a_2 + 10a_4) / 21 \quad (29)$$

Подставляем решение (22) в граничное условие (6)

$$t_{cr} = A_0 - A_1 + A_2 - A_3 + A_4. \quad (30)$$

Находим коэффициент  $A_3$

$$A_3 = A_0 - A_1 + A_2 + A_4 - t_{cr}. \quad (31)$$

Подстановка решения (22) в граничное условие (7) приводит к выражению:

$$(-6\lambda/h_1 - \alpha)A_3 + (-10\lambda/h_1 - \alpha)A_4 = \\ = \lambda/h_1(a_1 + 3a_2) + \alpha(A_0 + A_1 + A_2) - \alpha \cdot t_c + q_{incp} \quad (32)$$

Проводя алгебраические преобразования, находим коэффициент  $A_4$ :

$$A_4 = \frac{(6\lambda/h_i + \alpha)(A_0 + A_1 + A_2 - t_{cr}) + \lambda(A_1 + 3A_2)/h_i + \alpha(A_0 + A_1 + A_2) - \alpha \cdot t_c + r^* \cdot j_m}{-16\lambda/h_i - 2\alpha} \quad (33)$$

Уравнения (23)-(33) дополняются выражениями для расчета скорости полимеризации. При моделировании кинетики радикальной полимеризации акриламида, инициированной окислительно-восстановительной системой, учитывались реакции образования свободных радикалов, роста и обрыва цепи [1]. Система кинетических уравнений относительно концентраций компонентов инициирующей системы, мономера, начальных моментов молекулярно-массового распределения активных и неактивных цепей имеет вид:

$$dI/dy = -(L/W_y) \cdot a \cdot k_i \cdot I^a \cdot J^b, \quad (34)$$

$$dJ/dy = -(L/W_y) \cdot b \cdot k_i \cdot I^a \cdot J^b, \quad (35)$$

$$dC_M/dy = -(L/W_y) \cdot k_p \cdot C_M \cdot \mu_0, \quad (36)$$

$$d\mu_0/dy = (L/W_y) \cdot (f_i \cdot k_i \cdot I^a \cdot J^b - k_{td} \cdot \mu_0^2), \quad (37)$$

$$d\lambda_0/dy = (L/W_y) \cdot k_{td} \cdot \mu_0^2, \quad (38)$$

$$\bar{M}_n = M_{AA} \cdot (C_M^0 - C_M) / (\mu_0 + \lambda_0), \quad (39)$$

где  $f_i$  – эффективность инициирования, доли;  $I$  – концентрация окислителя, моль/м<sup>3</sup>;  $J$  – концентрация восстановителя, моль/м<sup>3</sup>;  $M_{AA}$  – молекулярная масса мономера, кг/кмоль;  $\bar{M}_n$  – среднечисловая молекулярная масса, кг/кмоль;  $\lambda_0$ ,  $\mu_0$  – нулевые моменты молекулярно-массового распределения для активных и неактивных цепей соответственно.

Значения констант скоростей элементарных реакций и эффективности инициирования определялись по формулам, приведенным в работе [1].

Влияние кинетики полимеризации на тепловлагоперенос отражает третье слагаемое в правой части уравнения (26), представляющее собой удельную мощность внутреннего источника теплоты

$$q_0 = -\frac{\Delta H}{c_M \cdot \rho} \cdot \frac{dC_M}{dt}. \quad (40)$$

Краевые условия для системы дифференциальных уравнений (23)-(28), (34)-(38) следующие:

$$a_0(0) = U_0, a_2(0) = a_4(0) = 0, A_0(0) = t_0,$$

$$A_2(0) = A_4(0) = 0, I(0) = I_0,$$

$$J(0) = J_0, C_M(0) = C_0, \mu_0(0) = \mu_0^0, \lambda_0(0) = \lambda_0^0.$$

Коэффициент массопроводности рассчитывается по формуле [5]:

$$K_m = 9,342 \cdot 10^{-6} \cdot \exp \left( 3,3877 \cdot U_{cp} - \frac{4592,47}{t_{cp} + 273} \right). \quad (42)$$

Решение системы обыкновенных дифференциальных уравнений с заданными начальными условиями осуществлялось методом Рунге-Кутта

четвертого порядка. При практической реализации записанной выше математической модели константы скоростей элементарных реакций и коэффициент влагопроводности рассчитываются при средних по толщине материала температуре  $t_{cp} = A_0$ , и влагосодержании  $U_{cp} = a_0$ . Внутренний источник теплоты считается равномерно распределенным по поперечному сечению форполимера. Это упрощение, как показал анализ, мало искажает реальную физическую картину процесса, но существенно упрощает расчеты.

На рис. 2-4 приведены результаты численного решения уравнений изложенной выше математической модели. Начальными условиями процессов, происходящих в форполимере на стадии сушки, являются характеристики реакционной массы полученной в изотермических условиях при температуре 30 °С. Начальная влажность 2 кг вл./кг а.с., степень превращения 81%. Расчеты проводились для толщины слоя форполимера 5 мм.

На рис. 2 приведены графики изменения влагосодержания и степени превращения мономера во времени совместно протекающих процессов полимеризации и сушки. Как следует из приведенных кривых, начальный этап процесса характеризуется быстрым ростом температуры форполимера, что способствует ослаблению влияния диффузионных ограничений на реакции инициирования, роста цепи и приводит к увеличению скорости полимеризации. Содержание в форполимере воды, являющейся неотъемлемым компонентом реакционной среды, остается достаточным для полного завершения процесса полимеризации. Так, при степени конверсии 99% влажность полимера ~0,2 кг вл./кг а.с.

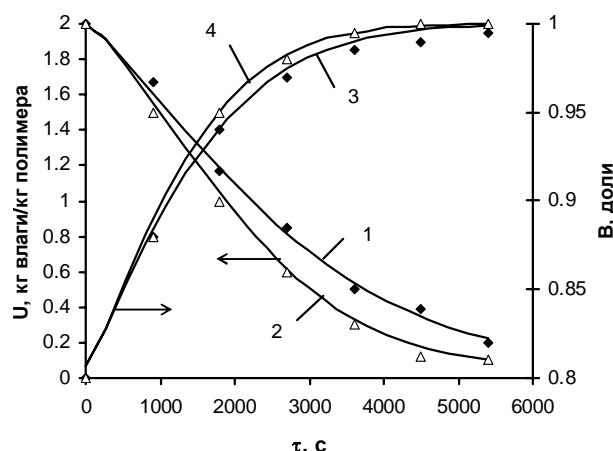


Рис. 2. Изменение влагосодержания (1, 2) и степени превращения мономера (3, 4) в процессе синтеза полиакриламида. Температура сушки, °С: 1, 3 – 90; 2, 4 – 98

Fig. 2. The prepolymer moisture content (1, 2) and monomer conversion (3, 4) vs process time. Drying temperature, °C: 1, 3 – 90; 2, 4 – 98

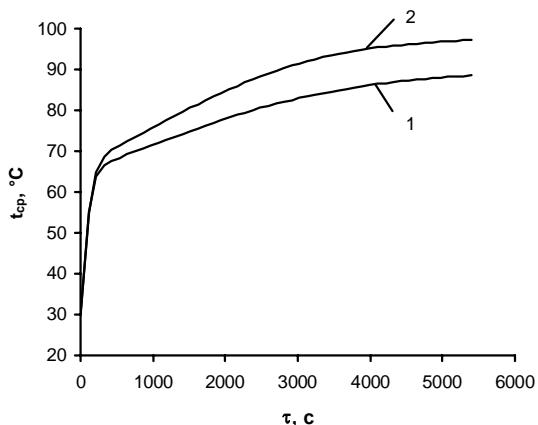


Рис. 3. Изменение средней температуры образца во времени сушки. Температура сушки, °С: 1 – 90, 2 – 98

Fig. 3. The average temperature of the sample vs drying time.

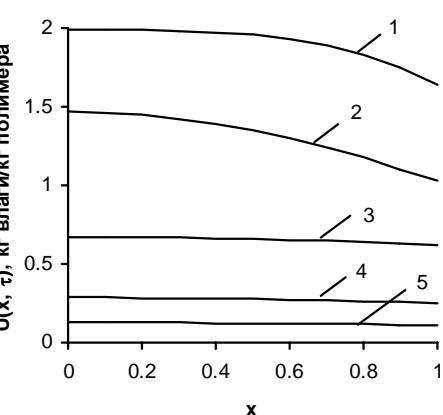


Рис. 4. Профили влажности форполимера в различные моменты времени  $\tau$ , с: 1 – 270; 2 – 1350; 3 – 2700; 4 – 4050; 5 – 5400. Температура сушки 98 °С

Fig. 4. Prepolymer moisture profiles at different points of time  $\tau$ , s: 1 – 270; 2 – 1350; 3 – 2700; 4 – 4050; 5 – 5400. Drying temperature is 98 °C

Для проверки адекватности математической модели были проведены специальные опыты. В сушильную камеру помещалось несколько одинаковых образцов форполимера, нанесенного на металлические подложки. В один из образцов устанавливалась термопара для измерения температуры материала. Через определенные промежутки времени образцы вынимались из камеры с целью определения влажности полимера и степени конверсии. Сопоставление опытных и расчетных данных приводится на рис. 2. Точки соответствую-

ют экспериментальным данным, линии – расчетным. Средняя относительная ошибка составляет по влагосодержанию 7%, по конверсии 10%.

На рис. 3 изображены температурные кривые, а на рис. 4 поля влагосодержаний материала, рассчитанные в различные моменты времени.

Сопоставление модельных прогнозов с опытными данными показывает их хорошее соответствие, что позволяет рекомендовать предложенную математическую модель процесса сушки и дополимеризации форполимера для расчета двухстадийного процесса получения полиакриламида.

Работа выполнена в лаборатории “Тепломассоперенос в химически реагирующих средах” НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-08-31273 мол\_а).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Липин А.А., Шибашов А.В., Липин А.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 12. С. 85-87; Lipin A.A., Shibashov A.V., Lipin A.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 12. P. 85-87. (in Russian).
2. Липин А.А., Липин А.Г., Шибашов А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 1. С. 51-53; Lipin A.A., Lipin A.G., Shibashov A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2015. V. 58. N 1. P. 51-53. (in Russian).
3. Липин А.Г., Кириллов Д.В., Бубнов В.Б., Кувшинова А.С. Применение ТАУ метода к решению задачи взаимосвязанного переноса влаги и теплоты // Сб. тр. XVI Междунар. науч. конф. "Математические методы в технике и технологиях" – ММТ-16. Т. 3. СПб. 2003. С. 143-144; Lipin A.G., Kirillov D.V., Bubnov V.B., Kuvshinova A.S. Application of TAU method for solving the problem of combined moisture and heat transfer // Conf. proceed of XVI ISC – MMTT-16. V. 3. SPb. 2003. P. 143-144. (in Russian).
4. Флетчер К. Численные методы на основе метода Галеркина. М.: Мир. 1988. 352 с.; Fletcher K. Numerical methods based on Galerkin technique. M.: Mir. 1988. 352 p. (in Russian).
5. Кириллов Д.В., Липин А.Г., Самарский А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 10. С. 89-92; Kirillov D.V., Lipin A.G., Samarskiy A.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2004. V. 47. N. 10. P. 89-92 (in Russian).

**С.В. Федосов\*, В.Н. Блиничев\*\*, В.А. Масленников\*, Ю.П. Осадчий\*, А.В. Маркелов\***

## **МЕХАНИЗМ ЗАКУПОРИВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ ОТРАБОТАННЫХ МОТОРНЫХ МАСЕЛ**

(\*Ивановский государственный политехнический университет,

\*\*Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: aleksandr203.37@mail.ru

*Представлены результаты опытного исследования процесса образования отложений частиц загрязнений при очистке отработанных моторных масел с помощью трубчатых мембран «Владипор» с материалом активного слоя из фторопластика, полисульфона, полиэфирсульфона, полисульфоамида, поливинилхлорида, модифицированного поливинилхлорида.*

**Ключевые слова:** мембранные разделение, отработанное моторное масло, скорость фильтрования, схема закупоривания пор

При работе в двигателях внутреннего сгорания моторные масла соприкасаются с металлами, подвергаются действию температуры, давления, проникающего в картер воздуха, минеральных примесей и др. факторов, под влиянием которых с течением времени происходит изменение свойств масла: разложение, окисление, полимеризация и конденсация углеводородов, разжижение горючим, обводнение и загрязнение продуктами износа деталей двигателя [1, 2].

На сегодняшний день, традиционно, для выделения целевых компонентов (до 1000-12000 г/моль) из отработанных масел, применяются химические (сернокислотная и щелочная очистка) и физико-химические способы (коагуляция, адсорбция и селективное растворение содержащихся в масле загрязнений), а также их комбинации [3].

Все эти способы достаточно эффективны, но имеют ряд недостатков, связанных с высокими энергозатратами, утилизацией экологически опасных побочных продуктов, проблемами с организацией сбора и транспортировки отработанных масел к месту переработки. Для рентабельности указанных циклов переработки мощность предприятий должна быть на уровне 100-300 тыс. т отработанного масла в год.

Альтернативным решением данной задачи является создание небольших регенерирующих комплексов, установленных в местах образования отработанного масла, принцип действия которых основан на применении баромембранных процессов разделения жидкостей [4]. Такие процессы не требуют больших затрат энергии, т.к. разделение отработанного масла от примесей может проводиться в диапазоне температур 20-40 °C, и малоотходны.

Однако удельная производительность данного способа фильтрования существенно зависит от оседания загрязнений на поверхности и в порах мембран.

Процесс оседания загрязнений в зависимости от их гранулометрического состава и концентрации, а также свойств фильтрующего материала может протекать по одной или нескольким схемам одновременно. При невысокой концентрации загрязнений и низкой вязкости масла фильтрование начинается с полного закупоривания отдельных пор частицами фильтруемого материала, размер которых превышает диаметр пор. Более мелкие частицы накапливаются в порах – происходит частичное закупоривание. Увеличение числа частиц на поверхности фильтрующего материала приводит к образованию «сводиков» над порами или промежуточному режиму, а дальнейшее возрастание числа этих частиц на поверхности мембраны приводит к их уплотнению и образованию осадка [5].

Процесс разделения отработанных моторных масел зависит от следующих факторов: передела давления  $\Delta p$  (МПа) на мемbrane; скорости фильтрования  $\vartheta_f$  (м/с); объема масла  $V$  ( $m^3/m^2$ ) прошедшего через единицу поверхности пористой перегородки; продолжительности фильтрования  $t$  (с); константы фильтрования  $k$  (сек<sup>-1</sup>, м<sup>-1</sup>, сек·м<sup>-2</sup>), учитывающей увеличение сопротивления в процессе фильтрования при том или ином механизме закупоривания пор мембраны.

Известным специалистом в области фильтрования В.А. Жужиковым были выведены основные уравнения, которые дают возможность решить вопрос, каким образом происходит закупоривание пор фильтрующего элемента. Для определения механизма закупоривания пор в исследуемом процессе фильтрования находят, какая из четырех функциональных зависимостей при графическом изображении в соответствующих координатах (таблица) дает прямую линию [5].

Определение механизма фильтрования, предложенного В.А. Жужиковым, применимо и

для оценки мембранных процессов разделения отработанного моторного масла.

**Таблица**  
**Взаимосвязь параметров при различных механизмах процесса фильтрования**  
**Table. Interrelation of parameters at various mechanisms of filtration process**

Вид фильтрования	Уравнение	Координаты
Полное закупоривание пор	$\vartheta_\phi = \vartheta_0 - k \cdot V$	$V - \vartheta_\phi$
Частичное закупоривание пор	$\frac{k}{2} \tau = \frac{\tau}{V} - \frac{1}{\vartheta_0}$	$\tau - \frac{\tau}{V}$
Промежуточный режим	$\frac{1}{\vartheta_\phi} \tau = \frac{1}{\vartheta_0} + k \cdot \tau$	$\tau - \frac{1}{\vartheta_\phi}$
Отложение осадка.	$\frac{k}{2} V = \frac{\tau}{V} - \frac{1}{\vartheta_0}$	$V - \frac{\tau}{V}$

В лабораторных условиях были проведены исследования по разделению отработанного моторного минерального масла для дизельных двигателей грузовых автомобилей марки М8, содержащего асфальто-смолистые примеси и продукты износа.

В качестве фильтрующего материала использовались полупроницаемые полимерные ультрафильтрационные мембранны трубчатого типа фирмы НПО «Владивосток» из фторопласта ( $\Phi$ ), полисульфона (ПС), полиэфирсульфона (ПЭС), полисульфоамида (ПСА), поливинилхлорида (ПВХ), модифицированного поливинилхлорида (МПВХ), изготовленные согласно ТУ 6559-88, 605 – 221-734-83, 655-4-88.

Фильтрование производилось на лабораторной установке, позволяющей очищать отработанные моторные масла, содержащие асфальто-смолистые примеси, продукты износа, и замерять количество ультрафильтрата, полученного за определенное время при различных температурах, перепадах давления, скоростях течения разделяемой супензии.

На рис. 1-4 приведены графические изображения функциональных зависимостей.

На рис. 1 показаны экспериментальные данные, нанесенные в координатах  $V(\vartheta)$ . Для наглядности изображения на рис. 1 а представлены данные для мембран из полиэфирсульфона, полисульфоамида и фторопласта в другом масштабе. Из зависимостей, представленных на рис. 1, видно, что полученные точки располагаются на одной прямой только для мембран из полисульфоамида, значит, исследуемый процесс является фильтрованием с полным закупориванием пор.

На рис. 2 показаны экспериментальные данные, нанесенные в координатах  $\tau(\vartheta)$ . Из зави-

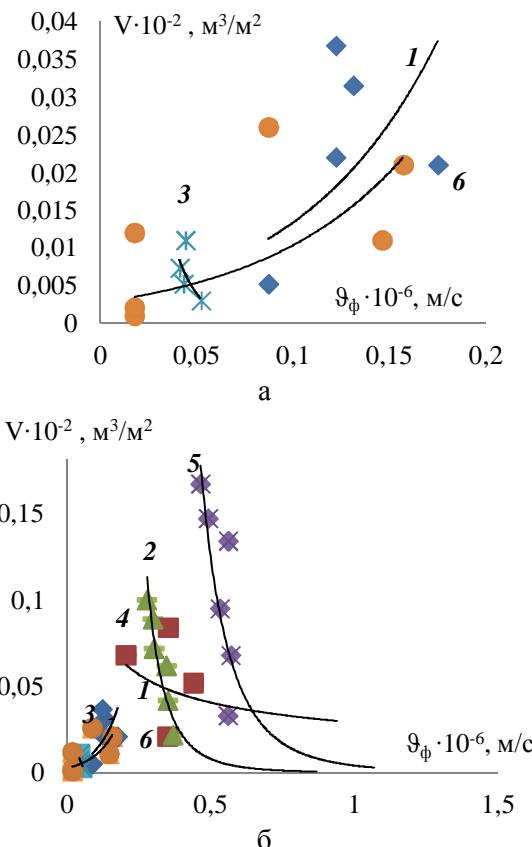


Рис. 1. Полное закупоривание пор: 1 – полиэфирсульфон; 2 – модифицированный поливинилхлорид; 3 – полисульфоамид; 4 – поливинилхлорид; 5 – полисульфон; 6 – фторопласт  
Fig. 1. Complete pore blocking: 1 - polyethersulfone; 2 - modified PVC; 3 - Polysulfoamid; 4 - PVC; 5 - polysulfone; 6 - teflon

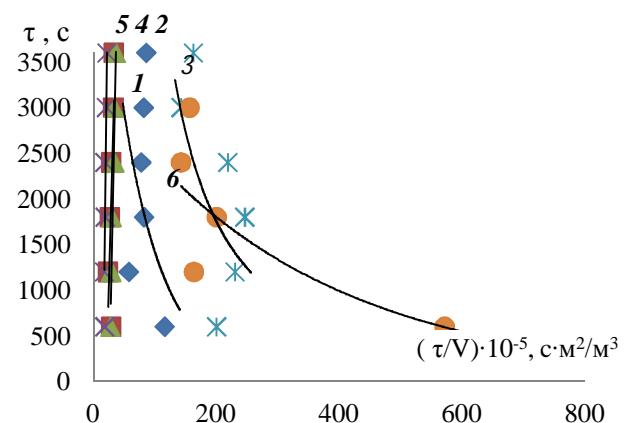


Рис. 2. Частичное закупоривание: 1 – полиэфирсульфон; 2 – модифицированный поливинилхлорид; 3 – полисульфоамид; 4 – поливинилхлорид; 5 – полисульфон; 6 – фторопласт  
Fig. 2. Partial blocking: 1 - polyethersulfone; 2 - modified PVC; 3 - polysulfoamid; 4 - PVC; 5 - polysulfone; 6 - teflon

симостей, представленных на рис. 2, видно, что полученные точки располагаются на одной прямой только для мембран из модифицированного поливинилхлорида, поливинилхлорида и полисульфона, значит, исследуемые процессы являются фильтрованием с частичным закупориванием пор.

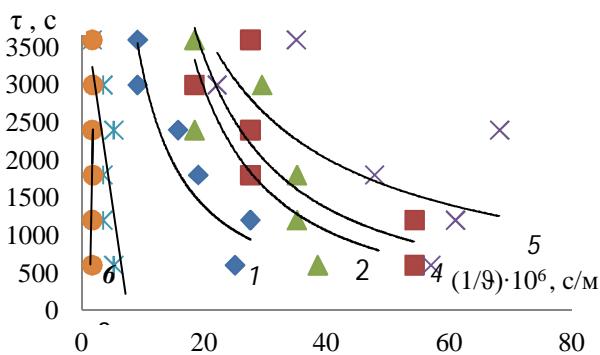


Рис. 3. Промежуточный режим: 1 – полиэфирсульфон; 2 – модифицированный поливинилхлорид; 3 – полисульфоамид;

4 – поливинилхлорид; 5 – полисульфон; 6 – фторопласт

Fig.3. An interim mode: 1 - polyethersulfone; 2 - modified PVC;

3 - polysulfoamid; 4 - PVC; 5 - polysulfone; 6 - teflon

На рис. 3 показаны экспериментальные данные, нанесенные в координатах  $\tau(1/9)$ . Из зависимостей, представленных на рис. 3, видно, что полученные точки располагаются на одной прямой только для мембран из полисульфоамида и фторопласта, значит, исследуемые процессы являются фильтрованием с промежуточным режимом закупоривания пор.

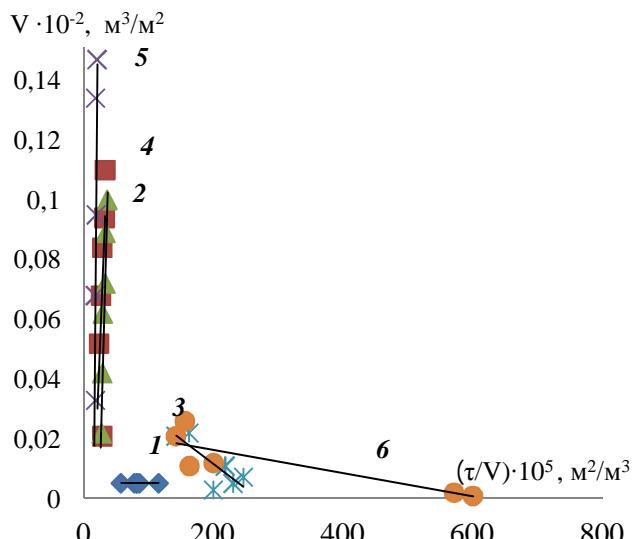


Рис. 4. Образование осадка: 1 – полиэфирсульфон; 2 – модифицированный поливинилхлорид; 3 – полисульфоамид;

4 – поливинилхлорид; 5 – полисульфон; 6 – фторопласт

Fig. 4. Precipitate formation: 1 - polyethersulfone; 2 - modified PVC;

3 - polysulfoamid; 4 - PVC; 5 - polysulfone; 6 - teflon

На рис. 4 показаны экспериментальные данные, нанесенные в координатах  $V(\tau/9)$ . Из зависимостей, представленных на рис. 4, видно, что полученные точки располагаются на одной прямой для всех мембран, значит, исследуемые процессы являются фильтрованием с образованием осадка.

Анализируя приведенные на графиках (рис. 1-4) результаты экспериментов, можно предполо-

жить, что механизм закупоривания пор мембран происходит по следующим схемам:

– для мембран с активным слоем из полисульфона, поливинилхлорида и модифицированного поливинилхлорида – одновременное частичное закупоривание пор, образование «сводиков» вокруг пор, отложение осадка на поверхности;

– для мембраны из фторопласта – последовательное закупоривание пор, промежуточный режим с образованием «сводиков» и отложение осадка;

– для мембран из полиэфирсульфона – последовательное образование «сводиков» над порами мембран и образование осадка;

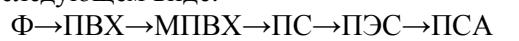
– мембранны из полисульфоамида – полное закупоривание пор.

Из теории и практики разделения известно, что интенсивность возрастания общего сопротивления по мере увеличения количества фильтрата уменьшается при переходе от фильтрования с полным закупориванием пор к фильтрованию с постепенным закупориванием пор, затем к фильтрованию промежуточного вида и, наконец, к фильтрованию с образованием осадка.

Таким образом, мембранны ПСА имеют самое большое сопротивление, т.к. имеет место полная забивка матрицы мембраны в начальный период работы. Данное явление говорит о невозможности применения этого материала для фильтрования отработанных моторных масел.

Мембранны Ф, ПВХ, МПВХ, ПС и ПЭС можно использовать в дальнейших исследованиях, но с разработкой технологии восстановления производительности аппарата путем периодического технического обслуживания фильтрующих элементов в виде промывки.

Все перечисленные мембранны имеют одинаковый средний размер пор. Однако, процесс закупоривания пор протекает неодинаково. Данное явление можно объяснить различным рассеиванием размеров пор по площади фильтрующей поверхности, которую наглядно можно представить в следующем виде:



Увеличение равномерности распределения размеров пор

Наиболее равномерным распределением пор, по всей видимости, обладает мембрана на основе полисульфоамида (ПСА), а самое неравномерное распределение пор у мембран из фторопласта (Ф).

Расход жидкости через всю мембрану по закону Пуазейля определяется по выражению[6]:

$$Q = \frac{\Delta p \cdot d_{cp}^2 \cdot F_m \cdot \varepsilon}{32 \cdot \mu \cdot l}, \quad (1)$$

где  $\Delta p$  – перепад давления на мемbrane, МПа;  $d_{cp}$  – средний диаметр пор мембранны, м;  $F_m$  – площадь мембранны, м<sup>2</sup>;  $\varepsilon$  – поверхностная пористость;  $\mu$  – вязкость жидкости, Па·с;  $l$  – длина капилляра, м.

Если принять, что диапазон размеров пор изменяется относительно среднего в 3 раза, то:

$$d_{min} = \frac{1}{3} \cdot d_{cp}; \quad (2)$$

$$d_{max} = 3 \cdot d_{cp}. \quad (3)$$

Тогда, соответственно, расход через пору минимального размера будет в 9 раз меньше, чем через среднюю пору, а расход через пору максимального размера в 9 раз больше. Таким образом, различие расходов через максимальный и минимальный размеры – более чем в 80 раз.

Поэтому знание реального распределения размеров пор в полимерных мембранных является актуальной теоретической и практической задачей.

## ЛИТЕРАТУРА

- Итинская Н.И., Кузнецов Н.А.** Справочник по топливу, маслам и техническим жидкостям. М.: Колос. 1982. 208 с.; *Itinskaya N.I., Kuznetsov N.A.* Reference book on fuel, oils and technical fluids. M.: Kolos. 1982. 208 p. (in Russian).
- Иванов А.В., Гуреев А.А., Попова Н.Н., Фалькович М.И., Гавжак Я.** // Химия и технол. топлив и масел. 1990. № 10. С. 20 – 22;
- Ivanov A.V., Gureev A.A., Popova N.N., Falkovich M.I., Gavzhak Ya.** // Khimiya i tekhnologiya topliv i masel. 1990. N 10. P. 20 – 22 (in Russian).
- Российская автотранспортная энциклопедия. Т. 3. Техническая эксплуатация, обслуживание и ремонт автотранспортных средств: справоч. и науч.-практ. пособ. для специал. отрасли «Автомобильный транспорт», для студентов и науч. сотруд. профильных учеб. заведений, НИИ / Гл. науч. ред. Е. С. Кузнецов. 3-е изд. перераб и доп. М.: «Просвещение», 2001. 461 с.;  
The Russian motor transportation encyclopaedia. V. 3. Technical operation, service and repair of vehicles: Reference book and the scientifically-practical grant for the experts of branches "Motor transport", for students and research assistants cross-sectional studies. Institutions, scientific research institute / The Gr. scientific editor E.S. Kuznetsov. M: "Prosveshenie". 2001. 461 p. (in Russian).
- Маркелов А.В., Постников А.В., Осадчий Ю.П.** Патент № 129926;  
*Markelov A.V., Postnikov A.V., Osadchiy Yu. P.* RF Patent N 129926 (in Russian).
- Жужиков В.А.** Фильтрование. Теория и практика разделения суспензий. М.: Химия. 1971. 440 с.;  
*Zhuzhikov V.A.* Filtering. The theory and practice of suspensions separation M: Khimia. 1971. 440 p. (in Russian).
- Дытнерский Ю.И.** Процессы и аппараты химической технологии: учеб. для вузов. Ч. 1. Теоретические основы процессов химической технологии. Гидромеханические и тепловые процессы и аппараты. М.: Химия. 1995. 368 с.;  
*Dytner斯基 Yu.I.* Processes and devices of chemical technology. Textbook for high schools. Part1. Theoretical foundations of processes of chemical technology. Hydro-mechanical and heat processes and devices. M: Khimya. 1995. 368 p. (in Russian).

УДК 542.06:547.384.5'313.3

**Н.С. Таняриков\*, С.М. Турабжанов\*\*, А. Икромов\*\*, Н.Х. Мусулманов\*\*\***

## КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПАРОФАЗНОГО СИНТЕЗА ВИНИЛАЦЕТАТА

(\*Джизакский политехнический институт,

\*\*Ташкентский химико-технологический институт,

\*\*\*Самаркандский государственный медицинский институт)

e-mail: txti\_info@edu.uz

*Для синтеза винилацетата из ацетилена предложены катализаторы на основе соединений кадмия, цинка, висмута и алюминия. Показано, что на стадии синтеза оптимальное мольное соотношение C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>:CH<sub>3</sub>COOH находится на уровне 5-6. Определено время работы катализаторов до регенерации, которое составляет 200 ч.*

**Ключевые слова:** винилацетат, парофазный синтез

Реакции получения винилацетата посвящен ряд исследований [1, 2]. В настоящей работе изучен синтез винилацетата в паровой фазе в присутствии одно- и много компонентных катализаторов. Катализаторы готовили следующим обра-

зом. Оксиды кадмия, цинка и висмута, или их смеси, смешивали с полиэтилен гидроксидом алюминия, формовали, провяливали, сушили и прокаливали при температурах 450-500 °C, затем обрабатывали ледяной уксусной кислотой. Состав

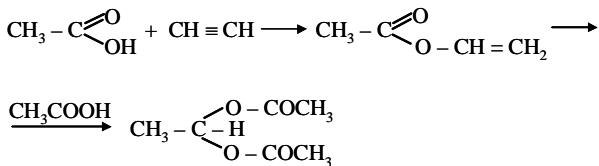
и некоторые физико-химические и эксплуатационные свойства разработанных катализаторов приведены в табл. 1.

На катализаторе № 5 подробно изучен синтез винилацетата при различных соотношениях  $C_2H_2:CH_3COOH$ , объемной скорости ацетилена, температуре, высоте слоя катализатора.

**Таблица 1**  
Состав, физико-химические и эксплуатационные  
свойства катализаторов  
**Table 1.** Composition, physical-chemical and operational properties of the catalysts

№	Состав, мас.%	Удельная поверхность, $m^2/g$	Механическая прочность, МПа	Средний пробег до регенерации, ч	Конверсия ацетилена, %
1	Zn(OAl) <sub>2</sub> -20,0 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -80,0	135	5,5	160	90
2	Zn(OAl) <sub>2</sub> -25,0 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -75,0	110	6,1	144	92
3	Cd(OAl) <sub>2</sub> -20,0 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -80,0	162	7,0	180	96
4	Cd(OAl) <sub>2</sub> -25,0 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -75,0	153	7,1	210	98
5	Cd(OAl)-10,0 Zn(OAl)-10,0 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -80,0	122	6,8	200	85
6	Bi(OAl) <sub>3</sub> -20,0 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -80,0	145	5,6	80	85
7	Cd(OAl)-10,0 Zn(OAl)-10,0 Bi(OAl)-5,0 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -75,0	95	7,6	96	96
8	Bi(OAl)-30 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -70,0	106	5,5	96	90

Из данных табл. 2 видно, что с увеличением мольного соотношения  $C_2H_2:CH_3COOH$  от 1 до 8 наблюдается плавное повышение селективности процесса. Причиной этого является то, что при меньших соотношениях в основном протекает реакция образования этилидендиацетата по схеме:



При больших соотношениях наблюдается снижение конверсии ацетилена. В связи с этим процесс рекомендуется проводить при мольном соотношении  $C_2H_2:CH_3COOH$  5-6. Образовавшийся винилацетат и этилидендиацетат был выделен ректификацией на лабораторной колонне с 15 теоретическими тарелками.

По мере работы катализатора конверсия ацетилена снижается (рисунок). С целью поддержания температуры конверсии на уровне 70–80 °C ее поднимали через каждые 40 ч на 10 °C. При этом катализатор работал до регенерации около 200 ч. После 200 ч процесс был остановлен, реактор продут азотом, а затем была проведена регенерация катализатора.

**Таблица 2**  
Влияние мольного соотношения  $C_2H_2:CH_3COOH$  на  
селективность процесса при температуре 160 °C  
**Table 2.** Effect of molar ratio of  $C_2H_2:CH_3COOH$  on the  
selectivity of the process at the temperature of 160 °C

$C_2H_2:CH_3COOH$ , моль	Селективность, %		Конверсия ацетилена, %
	по винил-ацетату	по этилидендиацетату	
1	21	79	97
2	32	68	90
3	55	45	82
4	66	34	76
5	75	25	70
6	82	18	65
7	91	9	60
8	96	4	55

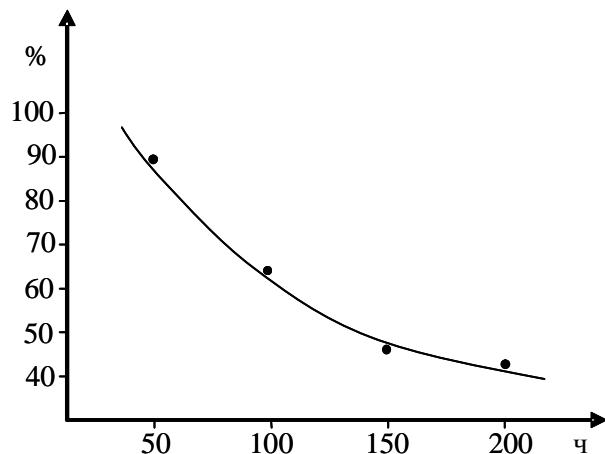


Рис. Изменение конверсии ацетилена от времени работы катализатора ( $t = 160$  °C,  $V_{C_2H_2} = 100$  ч<sup>-1</sup>)

Fig. Changing the acetylene conversion vs the time operation of the catalyst ( $t = 160$  °C,  $V_{C_2H_2} = 100$  h<sup>-1</sup>)

Таким образом, нами были разработаны новые катализаторы, изучен процесс синтеза винилацетата, а также установлены оптимальные параметры процесса.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Haines A.H. Methods of the oxidation of organic compounds. Alkanes, alkenes, and arenes. London: Academic Press. 1987. 320 p.
2. Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегер Х.А. Ацетилен. Химия. Механизмы реакций. Технология. М.: Химия. 1991. 416 с.;  
Temkin O.N., Shestakov G.K., Treger Kh.A. Acetylene. Chemistry. Mechanisms of reactions. Technology. M.: Khimiya. 1991. 416 p. (in Russian).

УДК 678.049.17

Э.М. Мовсум-заде\*, А.А. Никитина\*\*, А.С. Беляева\*

**ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ КИСЛОГО ГУДРОНА –  
ОТХОДА МАСЛЯНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

(\*Уфимский государственный нефтяной технический университет,

\*\*Башкирский государственный аграрный университет)

e-mail: oosrip1@rambler.ru

*Подробно описаны методы и способы переработки кислого гудрона – крупнотоннажного отхода производства минеральных масел. Предложен новый способ переработки кислого гудрона с получением перспективного реагента для нефтяной промышленности. Приводятся данные по испытанию его функциональных свойств.*

**Ключевые слова:** кислый гудрон, отходы, переработка, минеральные масла

Проблемы охраны окружающей среды в мире являются одними из важнейших и актуальных в связи с опасностью глобальных экологических изменений, представляющих угрозу для всего человечества. Одной из острейших и масштабных проблем, связанных с ухудшением качества окружающей природной среды, является нерациональное и не всегда организованное обращение с опасными промышленными отходами.

В сентябре 2002 г. на Всемирной конференции ООН по устойчивому развитию в г. Йоханнесбург участниками было решено, что основные шаги по разрешению проблем в области управления отходами должны быть направлены на «предотвращение, минимизацию отходов, максимальное повторное использование, вторичную переработку образующихся отходов».

В системе обращения с отходами производства и потребления особенно остро стоит вопрос об их экологически безопасном и надежном размещении.

Потенциально опасным и требующим постоянного экологического контроля объектом размещения отходов являются накопители отходов нефтеперерабатывающей промышленности, так как нефтесодержащие отходы и потери нефтепродуктов в количественном и качественном отношении являются одними из основных загрязнителей окружающей среды – водоемов, почвы и воздуха.

На нефтеперерабатывающих заводах нашей страны уже накоплено более 95 млн. т отходов, значительная часть которых не перерабатывается, а складируется на полигонах. Зачастую накопители промышленных отходов не соответствуют элементарным санитарно-гигиеническим требованиям и являются вторичными источниками загрязнения окружающей среды.

**Таблица 1**  
**Состав кислых гудронов, получаемых в результате разных процессов**

**Table 1. Composition of acid tars obtaining at different processes**

Процессы, в результате которых образуется кислые гудроны	Содержание, % по массе к кислому гудрону		
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Органической массы	воды
Очистка масляных дистиллятов серной кислотой	32-49	49-60	2-8
Производство сульфонатных присадок	18	45 79,6	37 2,4
Сульфирование керосино-газойлевых фракций	4-20	86-97	Следы
Очистка парафинов серной кислотой	78-85	8-16	Следы

Самой сложной задачей является очистка земли, многократно загрязненной нефтепродуктами, а также утилизация донных отложений нефтя-

ных резервуаров, прудов-отстойников, земляных шламовых амбаров, представляющих собой твердую фазу, содержащую парафины, асфальто-смолистые вещества, серу, песок, глину и другие механические примеси, а также тяжелые металлы – свинец, кадмий, цинк и т.п. [1, 2].

Одними из токсичных отходов нефтеперерабатывающей промышленности 2-го класса опасности являются кислые гудроны (КГ), так как в местах хранения кислых гудронов высока вероятность загрязнения окружающей среды, в том числе рек, подземных вод, источников питьевой воды. Состав кислых гудронов, получаемых в результате разных процессов, представлен ниже в табл. 1.

Пруды-накопители кислых гудронов представляют собой открытые хранилища, расположенные в естественных или искусственных карьерах, чаще всего без необходимой гидроизоляции.

На сегодняшний день технологии переработки кислых гудронов делятся на четыре основные группы:

– Высокотемпературное термическое разложение при 800-1200 °C, в основе которого лежат реакции термической диссоциации серной кислоты при 400 °C и выше и диссоциации серного ангидрида при 1200 °C с получением серной кислоты, тепла, высокосернистого кокса, активного угля (рис. 1).

К достоинствам данной группы методов относятся высокая степень разложения и возможность использования продуктов разложения, к не-

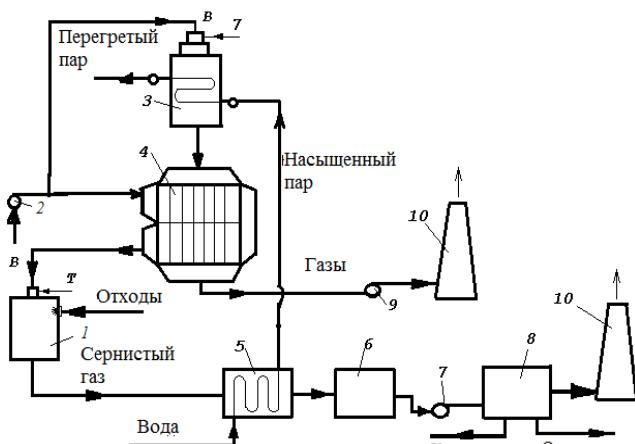


Рис. 1. Схема установки термического расщепления кислых гудронов 1 – огневой реактор, 2 – воздуходувка, 3 – паропререгреватель, 4 – воздухоподогреватель, 5 – котел-utiлизатор, 6 – система очистки газов, 7 – газодувка, 8 – узел получения кислоты, 9 – дымосос, 10 – дымовая труба, Линии: Т – топливо, В – воздух

Fig. 1. The scheme of thermal decomposition of acid tars. 1 – fire reactor, 2 – airblower, 3 – vapor superheater, 4 – air heater, 5 – boiler-utilize, 6 – gas purification system, 7 – gasblower, 8 – device for acid obtaining, 9 - smoke exhauster, 10 – smoke tube, Lines: T – fuel, B – air

достаткам – высокие энергетические затраты, трудность практического использования из-за высокой зольности и обводненности сырья, что в свою очередь увеличивает сложность, энергоемкость процесса, себестоимость продукции.

– Низкотемпературное разложение, которое заключается во взаимодействии серной кислоты с компонентами органической части кислых гудронов или специально добавляемыми углеводородами в пределах 150-350 °C в присутствии органических восстановителей с получением товарных продуктов (рис. 2).

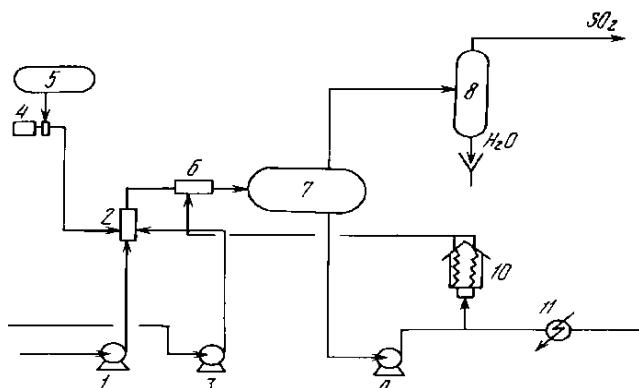


Рис. 2. Технологическая схема переработки КГ методом низкотемпературного разложения. 1, 3, 4, 9 – насосы, 2 – смеситель-диспергатор, 5 – емкость, 6 – смеситель, 7 – сепаратор, 8 – конденсатор, 10 – нагревательная печь, 11 – холодильник  
Fig. 2. The scheme of processing of acid tar by low-temperature decomposition. 1, 3, 4, 9 – pumps, 2 – mixer-disperser, 5 – volume, 6 – mixer, 7 – separator, 8 – condensator, 10 – heating furnace, 11 – cooler

Преимущества данной группы – высокая эффективность обезвреживания и сравнительно меньшая энергозатратность, однако утилизируется только органическая составляющая КГ.

– Гидролитическое разложение водой или паром с получением разбавленной серной кислоты и топлива. К достоинствам метода следует отнести сравнительную простоту технологии, возможность регенерации серной кислоты, утилизацию органической части гудронов. Недостатки: работа с высокоагрессивными реагентами при высоких температурах, высокая кислотность выделенной органической части, необходимость последующего концентрирования кислоты, образование трудноразделимых эмульсий;

– Нейтрализация гидроксидами щелочных металлов или аммиаком с получением топлива, поверхностно-активных веществ или с целью обезвреживания (рис. 3).

Преимущества: простота аппаратурного оформления, высокая эффективность процесса переработки и обезвреживания; недостатки – высокая стоимость продуктов, значительные количества нейтрализующего агента [3-5].

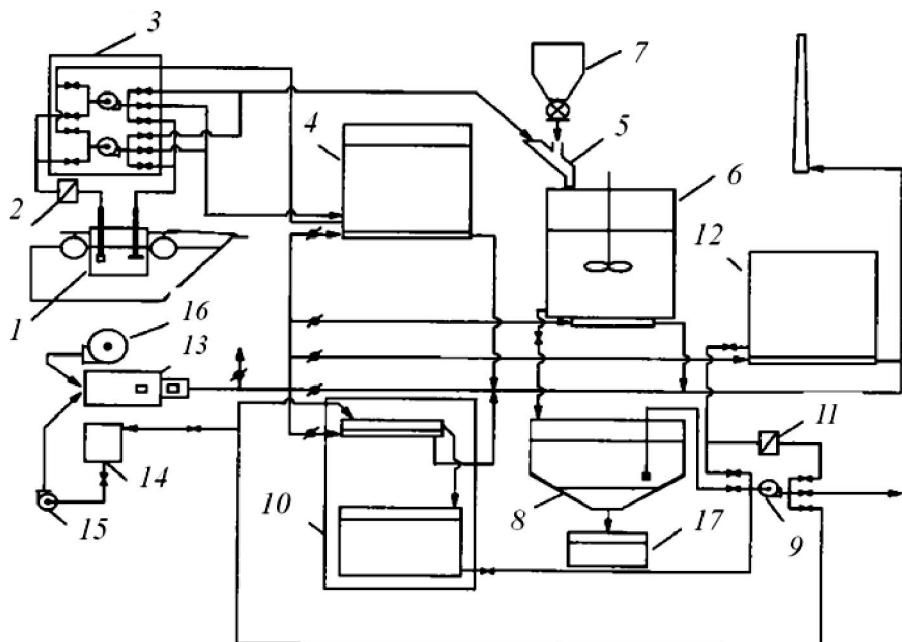


Рис. 3. Технологическая схема переработки кислых гудронов с получением битума и котельного топлива. 1 – заборное устройство, 2 – фильтр грубой очистки, 3 – насосная станция, 4 – резервуар, 5 – наклонный короб, 6 – реактор, 7 – дозатор, 8 – сепаратор-осадитель, 9 – насос, 10 – влагоиспаритель, 11 – фильтр тонкой очистки, 12 - резервуар готовой продукции, 13 – топка, 14 – емкость для топлива, 15 – насос, 16 – вентилятор

Fig. 3. The scheme of acid tars processing for bitumen and fuel oil producing. 1 – intake, 2 – rough filter, 3 – pumping station, 4 – vessel, 5 – inclined box, 6 – reactor, 7 – dosing unit, 8 – separator, 9 – pump, 10 – moisture vaporizer, 11 – fine filter, 12 – vessel for finished product, 13 – fire box, 14 – vessel for fuel, 15 – pump, 16 – fan

В России большие количества кислого гудрона сконцентрированы в Поволжье – Ярославской и Нижегородской областях. В Нижегородской области пруды с кислыми гудронами со средоточены: на 21 км Московского шоссе – около 50 тыс. т на площади 9000 кв. м, в Козинском лесничестве – 8 прудов – около 200 тыс. т на площади 45 000 кв. м, пруд-накопитель в Сормовском районе на территории завода Авиатехмас – около 20 тыс. т.

Проблема утилизации токсичных отходов, содержащихся в кислогудронных прудах-накопителях ЯНПЗ им. Менделеева под Тутаевом, является самой застарелой и острой из всех экологических проблем области [6].

Кислогудронные пруды – это накопители отходов открытого типа, в которых собираются атмосферные осадки. С 1989 г. для уменьшения экологической угрозы водным объектам и окружающей среде Ярославский нефтеперерабатывающий завод им. Д. И. Менделеева занимается переработкой накопленного отхода на немецкой установке БОМАГ. В 1991 г. была запущена установка КАРИ, которая нейтрализует кислую воду, скачиваемую с кислогудронных прудов во избежание их переполнения. Ежегодно установка КАРИ нейтрализует до 200000 м<sup>3</sup> кислой воды.

Динамика переработки кислого гудрона на Ярославском НПЗ им. Д.И. Менделеева в период

2004-2013 гг., а также затраты на ее осуществление представлены в табл.2.

Таким образом, к 2015 г. на предприятии осталось около 270 тыс. т донного КГ, запасы которого необходимо ликвидировать [6].

В странах Европы пруды-накопители кислых гудронов начали появляться в 1920-1930 гг. в Великобритании, Германии, Бельгии, Голландии, Латвии, Норвегии, Словении, Италии, Румынии, Венгрии, а также США, Китае, Израиле и других странах [7].

В Евросоюзе основные методы и технологии по переработке кислых гудронов направлены на получение из кислого гудрона твердого кускового (гранулированного) замещающего топлива для сжигания на электростанциях или цементных заводах. Завершающая стадия всех технологий переработки кислых гудронов – это санация и регенерация земель.

Данные об основных реализуемых в Европе проектах по восстановлению прудов-накопителей кислых гудронов представлены в табл. 3 по состоянию на 01.06.2013 г [7].

Одной из первых технологий для обезвреживания не только кислых гудронов, но и других нефтесодержащих отходов (маслосодержащие шламы, малозагрязненные почвы, эмульсионные шламы и т.д.), нашедших широкое применение в Европе, является технология фирмы "Мейнер

"Грундбай" (ФРГ), согласно которой осуществляется обработка нефтеотходов гидрофобным реагентом на основе негашеной извести, перемешивание и уплотнение до получения порошкообразного вещества. Далее предполагается очистка и рекультивация загрязненных земельных участков, на которых происходило накапливание нефтеотходов и использование их для посадок зеленых насаждений, площадок с твердым покрытием для

стоянок машин, организации складов и т.п. Получаемый при обработке продукт может быть использован в качестве строительного материала для создания дорожных покрытий, фундаментов, облицовочного материала, отстойников и т.д., материал инертен в отношении воздействия на воду и почву, водонепроницаем, морозоустойчив, обладает высокой плотностью, что позволяет выдерживать нагрузки до 90 МПа (900 кгс/см<sup>2</sup>).

**Таблица 2**  
**Динамика переработки кислых гудронов на Ярославском НПЗ им. Д.И. Менделеева в 2004-2013 гг.**  
**Table 2. Dynamics of acid tars processing at Yaroslavl Refinery by D.I. Mendeleev in 2004-2013**

Показатель	Года									
	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Количество переработанного гудрона, тыс. т	10,2	15,3	25,1	25,2	25,0	25,0	25,0	25,0	9,4	2,8
Затраты на переработку и приобретение необходимого оборудования, млн. руб	20,0	30,0	63,1	45,6	63,9	57,6	99,5	122	128	21,5

**Таблица 3**

**Сведения о переработке кислых гудронов в Европе**  
**Table 3. Data on the acid tars processing in Europe**

Объект проекта по восстановлению	Страна	Период времени	Объем переработанных кислых гудронов, м <sup>3</sup>
Территория бывшего топливозаправочного пункта P301 (Addinol)	Германия	1996-1997	35000
Территория бывшей промзоны Landfill Site Leonhardt" (ADDINOL)		1999-2002	117400
Профилактические работы на территории НПЗ "Webau"		2004-2005	20000
Восстановление верхнего пруда-накопителя, Mittelbach		2002-2003	28000
Восстановление второго пруда-накопителя, Neukirchen		2003	1300
Восстановление нижнего пруда-накопителя, Mittelbach		2003-2005	78000
Восстановление третьего пруда-накопителя, Neukirchen		2005-2008	62000
Территория завода Monticelli Pavese	Италия	2009-2011	35000
Загрязненная территория завода "Cerro al Lambro"		1997-1998	6700
Восстановление пруда-накопителя на территории полигона промышленных отходов Valloy site	Норвегия	2002-2003	2000
Восстановление пруда-накопителя, Rieme	Бельгия	2003-2007	50000
Восстановление пруда-накопителя, Pesnica Dvor	Словения	2004-2009	200000
Восстановление пруда-накопителя, Incukalns	Латвия	2007-2008	31250
		2010-по наст. время	30200

Данная технология применялась при ликвидации 5 прудов-накопителей в г. Нойкирхен (ФРГ) в 2003-2005 гг., где было ликвидировано более 78000 м<sup>3</sup> кислого гудрона и полностью рекультивирована территория, а также в Словении в Pesniški Dvor в 2006 г., где было переработано более 30000 м<sup>3</sup> кислого гудрона и 5000 м<sup>3</sup> загрязненного грунта.

Аналогичным образом отверждение нейтрализованного сернокислого гудрона производят и другие европейские фирмы, но некоторые из них производят сжигание отверженного нейтрализо-

ванного гудрона в своих собственных печах, как например фирма Bilfinger Berger, или размещают на полигонах как отходы 2-ого класса опасности, как итальянская компания UNUECO S.c.r.l. [8].

Таким образом, за последние 15-20 лет в Европе было переработано в замещающее топливо или строительные материалы более 700 тысяч тонн кислого гудрона, рекультивированы большие площади земель, что способствовало локальному улучшению состояния окружающей среды. Однако в некоторых странах еще остаются пруды-накопители, которые необходимо ликвидировать,

например, в Румынии в г. Кампина находятся 2 пруда-накопителя, содержащие 150 тыс. м<sup>3</sup> кислых гудронов [9].

Анализ литературы свидетельствует, что ввиду сложного меняющегося химического состава, различных физико-химических свойств, необходим индивидуальный подход к выбору метода переработки кислого гудрона с получением товарных продуктов.

Весьма актуальным направлением комплексной переработки кислых гудронов является получение на их основе анионных ПАВ сульфонатного типа для нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей отраслей промышленности.

На основе анализа технологий производства нейтрализованного черного контакта (широко применяемый в 1940-1960 гг. в СССР деэмульгатор водонефтяных эмульсий, представляющий собой техническую смесь продуктов сульфирования керосино-газойлевых фракций, смолистых веществ и др.) и современных способов переработки кислых гудронов нами предложен способ нейтрализации кислого гудрона жидким амми-

ком с целью получения многофункционального реагента для увеличения нефтеотдачи пластов и деэмульгатора для разрушения водонефтяных эмульсий, а также технического моющего средства [10]. Основными преимуществами данного способа являются: синтез дешевого и эффективного ПАВ; незначительные энергетические и материальные затраты; решение проблемы утилизации кислых гудронов.

Синтез осуществляли очищением кислого гудрона от избытка серной кислоты путем смешения с дистиллированной водой в соотношении 1:6, затем нейтрализовали водный раствор кислого гудрона (рН 1,74) водным раствором аммиака в соотношении 7:2 по объему до значения рН 8,9 [8]. Средняя молекулярная масса полученного ПАВ, определенная методом ионообменной хроматографии, составила 245 г/моль. Поверхностно-активные свойства реагента оценивали с использованием критериев, представляющих собой постоянные величины или параметры фундаментальных уравнений (табл. 4).

**Таблица 4**

**Физико-химические параметры реагента**

**Table 4. Physical and chemical properties of the reagent**

Концентрация %, масс	Поверхностное на- тяжение σ, мН/м	Адсорбция Г, 10 <sup>-3</sup> , моль/л	Работа адсорбции W <sub>a</sub> , 10 <sup>3</sup> , Дж/моль	Краевой угол смачивания, cos θ	Работа адгезии, 10 <sup>-3</sup> , Дж/м <sup>2</sup>
0	72,9	0,5	42,0	-	-
0,05	47,0	1,3	41,4	0,208	56,8
0,10	40,5	1,5	40,9	-	-
0,15	37,5	2,0	40,1	0,407	52,8
0,25	36,0	2,5	38,9	0,438	51,8
0,40	34,7	2,7	38,2	0,515	52,6

Из данных табл. 4 следует, что с увеличением концентрации реагента происходит снижение поверхностного натяжения и увеличение краевого угла смачивания и работы адгезии, что свидетельствует о хорошей смачивающей способности, т.е. применение данного реагента способствует сильному ослаблению адгезионных взаимодействий нефти с поверхностью породы, улучшению отрыва пленок и капель нефти, увеличению их подвижности, активизации капиллярного впитывания. Адсорбируясь на поверхности раздела нефти с водой и вытесняя активные компоненты нефти, создающие на поверхности раздела адсорбционные слои с высокой прочностью, данное ПАВ облегчит деформацию менисков в капиллярах пласта, что в свою очередь увеличивает глубину и скорость капиллярного впитывания воды в нефтенасыщенную породу. Рассчитаны высота адсорбционного слоя δ=0,7 нм и площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ на поверхности раствора – q=5·10<sup>-19</sup> м<sup>2</sup>.

**Таблица 5**  
**Сравнение моющей способности реагента**  
**и сульфонола**

**Table 5. Comparison of agent and sulfonol detergency**

Концентрация раствора TMC, % масс.	Время выдерж- ки в растворе, мин	Степень очистки при использовании, %	
		реагента	сульфонола
2	15	93	83
	30	95	87
	60	98	90
3	15	94	88
	30	98	91
	60	100	92
5	15	99	92
	30	100	94
	60	100	97

Испытания реагента на моющую способность проводили методом погружения металлических пластинок в раствор реагента. Для определения моющей способности использовался сухой порошок, полученный в результате кристаллиза-

**Таблица 8**

**Результаты опытов по нефтеизвлечению**  
**Table 8. Results of experiments on oil extraction**

Эксперимент	Исходная характеристика пласта				Количество выделившейся нефти, мл	КИН эксп., %		
	водонасыщенность		Нефтенасыщенность					
	мл	%	мл	%				
С применением реагента	8	16	21	84	13,2	63		
	11	22	18,5	78	11,3	61		
	8,4	19	19,2	81	11,5	60		
Без применения реагента	12	18	19	82	10,3	54		
	13	26	23	74	12,7	55		
	10	16	28	84	5,4	54		

ции спиртового раствора реагента. В качестве образца сравнения использовались растворы сульфонола соответствующих концентраций (табл. 5).

Данные табл. 5 свидетельствуют, что растворы реагента различных концентраций обладают повышенными моющими свойствами, что позволяет применять синтезированный реагент в качестве технического моющего средства, а при использовании в нефтедобыче данный реагент способствует отрыву нефтяной пленки от поверхности пород.

Деэмульгирующая способность реагента определялась по времени выделения воды и ее количеству из приготовленной водонефтяной эмульсии, в которую вводился испытуемый реагент. Полученные данные (табл. 6) показывают, что новый реагент обладает высокой для анионного ПАВ деэмульгирующей способностью и превосходит результаты применения распространенного сульфонатного ПАВ – сульфонола.

**Таблица 6**

**Степень обезвоживания эмульсий при разных концентрациях реагента, %**

**Table 6. The extent of dehydratation of emulsions at various concentrations of reagent, %**

Эксперимент	Расход деэмульгатора, г/т	Время отстаивания, мин							
		30	60	90	120	150	180	210	240
С применением реагента	100	43	50	56	61	63	65	69	73
	200	48	54	59	64	69	75	78	82
	250	54	60	63	67	72	77	82	85
С применением сульфонола	100	41	47	52	56	60	63	65	66
	200	45	49	54	57	63	67	72	76
	250	50	56	61	66	70	73	77	81

**Таблица 7**

**Результаты определения коррозионной активности ПАВ**

**Table 7. The data of the surfactant corrosivity**

Масса образца до эксперимента, г	Площадь поверхности образца, м <sup>2</sup>	Время испытания	Масса образца после эксперимента, г	Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> ·ч
35,1002	3,48·10 <sup>-3</sup>	5	35,0923	0,44
34,7224	3,48·10 <sup>-3</sup>	10	34,7054	0,42
34,8917	3,48·10 <sup>-3</sup>	15	34,8696	0,39
35,0643	3,48·10 <sup>-3</sup>	25	35,0304	0,34
34,8239	3,48·10 <sup>-3</sup>	50	34,7817	0,22
35,0003	3,48·10 <sup>-3</sup>	75	34,9661	0,13
34,9521	3,48·10 <sup>-3</sup>	100	34,9152	0,10
34,8705	3,48·10 <sup>-3</sup>	150	34,8256	0,085
35,0544	3,48·10 <sup>-3</sup>	200	35,0013	0,07
34,8031	3,48·10 <sup>-3</sup>	240	34,7415	0,07

Коррозия внутристекажинного оборудования является одной из основных проблем при эксплуатации нефтяных скважин, особенно на месторождениях, вступивших в заключительную стадию разработки с высокой обводненностью добываемой продукции, поэтому синтезированный реагент протестирован на коррозионную активность по стандартной методике в течение 240 ч (табл. 7).

Как видно из данных табл. 7, наиболее интенсивная коррозия развивается в первые часы (75 ч.) контактирования металла с раствором, но со временем она становится одинаковой – 0,07 г/м<sup>2</sup>·ч.

Для определения эффективности применения полученного ПАВ для вытеснения нефти на лабораторном стенде в условиях, имитирующих пластовые, на образце керна пласти С III терригенной толщи нижнего карбона Ново-Хазинской площади Арланского месторождения, представленного крупно- и мелкозернистым песчаником, определялась величина коэффициента извлечения нефти. Для опыта использовалась модель пластовой воды (плотность – 1156 кг/м<sup>3</sup>, минерализация – 19 г/л) и нефть Арланского месторождения, имеющая вязкость 30 мПа·с и плотность 890 кг/м<sup>3</sup>, нефтеизвлечение проводилось при температуре 40 °C (табл. 8), при этом коэффициент нефтеизвлечения составил 0,73, при том, что нормы коэффициента извлечения нефти составляют: для чисто нефтяных зон – 0,55, для обширных водонефтяных зон – 0,29.

Предложенный универсальный способ переработки кислых гудронов позволяет получить многофункциональный реагент, используемый в качестве ПАВ при закачке рабочих растворов в разрабатываемые пласти и деэмульгатора водонефтяных эмульсий, что подтверждается лабораторными испытаниями.

## ЛИТЕРАТУРА

- Постановление Правительства Республики Башкортостан от 18.02.2014 г. №61 «Об утверждении государственной

- программы «Экология и природные ресурсы Республики Башкортостан»;
- Resolution of the Government of the Republic of Bashkortostan from 02/18/2014 №61 «On approval of the state program" Ecology and Natural Resources of the Republic of Bashkortostan" (in Russian).
2. **Пальгунов П.П., Сумароков М.В.** Утилизация промышленных отходов. М.: Стройиздат. 1990. 352 с.;
  - Palgunov P.P., Sumarokov M.V.** Utilization of industrial waste. M.: Stroyizdat. 1990. 352 p. (in Russian).
  3. **Никитина А.А., Беляева А.С., Кунакова Р.В.** // Мир нефтепрод. Вестн. нефт. компаний. 2012. № 12. С. 28-33; **Nikitina A.A., Belyaeva A.S., Kunakova R.V.** // Mir nefteproduktov. Vestnik neftyanykh kompaniy. 2012. N 12. P. 28-33 (in Russian).
  4. **Дворянинов Н.А., Зорин А.Д., Карапаев Е.Н., Зановзина В.Ф.** // Рециклинг отходов. 2007. № 4. С.12-15; **Dvoryaninov N.A., Zorin A.D., Karataev E.N., Zanovzina V.F.** // Retsikling otkhodov. 2007. N 4. P.12-15 (in Russian).
  5. **Пархоменко В.Е.** Кислый гудрон как исходное сырье. М.: Гостоптехиздат. 1947. 93 с.;
  - Parhomenko V.E.** Acid tar as feedstock. M.: Gostoptekhizdat. 1947. 93 p. (in Russian).
  6. Годовой отчет ОАО «Славнефть – Ярославский нефтеперерабатывающий завод им. Д.И. Менделеева» (Русойл) за 2010 г. Ярославль. 2010. 18 с.;
- Annual report of JSC "Slavneft - Yaroslavl refinery by D.I. Mendeleev "(Rusoil) in 2010. Yaroslavl. 2010. 18 p. (in Russian).
7. **Никитина А.А., Беляева А.С., Кунакова Р.В., Заиков Г.Е. Тунаков Ю.А.** // Вестн. Казан. технол. исслед. ин-та. Т. 16. № 11. С. 47-50; **Nikitina A.A., Belyaeva A.S., Kunakova R.V., Zaikov G.E. Tunakov Yu.A.** // Vestn. Kazan. Tekhnol. Issled. Un-ta. V. 16. N 11. P. 47-50 (in Russian).
  8. **Lipovšek F., Kovač P.** // International Conference “Waste Management, Environmental Geotechnology and Global Sustainable Development (ICWMEGGSD'07 - GzO'07)”. Lyubljana. Slovenia. August 28 - 30. 2007.
  9. Campina Municipality “Local Development Strategy For Campina Municipality, 2011-2017”. December 2011. [www.strategiecampina.ro/upload/doc/58-Strategia%20de%20dezvoltare%20locala%20Campina%202011-2017.pdf](http://www.strategiecampina.ro/upload/doc/58-Strategia%20de%20dezvoltare%20locala%20Campina%202011-2017.pdf)
  10. **Мовсум-заде Э.М., Беляева А.С., Никитина А.А., Полетаева О.Ю., Кунакова Р.В.** Патент на изобретение № 2470986. 2012 г.; **Movsum-zade E.M., Belyaeva A.S., Nikitina A.A., Poletaeva O.Yu., Kunakova R.V.** The patent for invention № 2470986. 2012 (in Russian).

Кафедра информатики и информационных технологий

## СОДЕРЖАНИЕ

## ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

**Латыпова Ф.Н., Вильданов Ф.Ш., Чанышев Р.Р., Злотский С.С.**

Химия циклических ацеталей и их аналогов в работах научной школы Д.Л. Рахманкулова ..... 3

**Сентюрин Е.Г., Мекалина И.В., Айзатулина М.К., Богатов В.А.**

Акрилатные высокотеплостойкие органические стекла. Опыт применения. Перспективы ..... 22

## ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,  
коллоидная и высокомолекулярных соединений)**Чеботарев А.Н., Рабошвиль Е.В., Ефимова И.С.**Спектрофотометрическое определение селена в пищевых продуктах и фармацевтических  
препаратах с использованием 4-сульфо- 2(4'-сульфонатилин-1'-азо)нафтола-1..... 25**Абросимов В.К., Жабанов Ю.А., Краснов А.В., Иванов Е.В.**Молекулярная структура метил-*N*-замещенных хиральных гликольурилов по результатам  
квантовохимических DFT-расчетов ..... 29**Межевой И.Н., Баделин В.Г., Тюнина Е.Ю.**Энталпийные характеристики растворения цистеина в водных растворах додецилсульфата  
натрия ..... 33**Платонова Д.С., Адеева Л.Н.**Химический состав и кислотно-основные свойства гуминовых кислот, выделенных из сапропеля  
Омской области ..... 35**Зяблицкая В.А., Смагин В.П.**

Взаимодействие трифторацетата меди с кверцетином в растворителе бутанол-1 – этилацетат ..... 38

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

(неорганических и органических веществ,  
теоретические основы)**Шабельская Н.П., Шилкина Л.А., Таланов М.В., Ульянов А.К.**

Исследование процессов шпинелеобразования при разложении солей в системе

 $Ni_xCu_{1-x}Fe_{2x}Cr_{2(1-x)}O_4$  ( $x = 0.0, 0.3, 1.0$ ) ..... 45**Матвейчук Ю.В., Визгунов К.А.**Влияние очередности смешения реагентов на термическое разложение основных сульфатов и  
карбонатов никеля(II) ..... 48**Мирзоева А.А., Агаева С.А.**Электролитическое отделение селена от примесей теллура при переработке шламов химического  
комбината ..... 54**Бутрим С.М., Литвяк В.В., Бутрим Н.С., Бильдюкович Т.Д., Алексеенко М.С.**

Получение и исследование свойств кислотногидролизованного картофельного крахмала ..... 58

**Нагорнов Р.С., Разговоров П.Б., Смирнова Е.А., Разговорова М.П.**Сравнительный анализ действия природных алюмосиликатов в отношении сопутствующих  
ингредиентов льняного масла ..... 63**Дмитриева А.Д., Кузьменко В.А., Одинцова Л.С., Одинцова О.И.**Синтез и использование наночастиц серебра для придания текстильным материалам  
бактерицидных свойств ..... 67

<b>Мисбахов Р.Ш., Мизонов В.Е.</b>	
Ячеичная модель фазового перехода в сферической капле при охлаждении.....	71
<b>Липин А.Г., Липин А.А., Шибаев А.В.</b>	
Математическое моделирование процесса сушки форполимера полиакриламида при кондуктивном подвиде теплоты.....	74
<b>Федосов С.В., Блинничев В.Н., Масленников В.А., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В.</b>	
Механизм закупоривания полимерных мембранны при разделении отработанных моторных масел .....	79
<b>Тангяриков Н.С., Турабжанов С.М., Икромов А., Мусулманов Н.Х.</b>	
Катализаторы для парофазного синтеза винилацетата.....	82

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ  
ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

<b>Мовсум-заде Э.М., Никитина А.А., Беляева А.С.</b>	
Экологически безопасный способ переработки кислого гудрона – отхода масляного производства .....	84

C O N T E N T S

R E V I E W S

**Latypova F.N., Vildanov F.Sh., Chanyshhev R.R., Zlotsky S.S.**

Chemistry of cyclic acetals and their analogues in works of scientific school of D.L. Rakhmankulov ..... 3

**Sentyurin E.G., Mekalina I.V., Aiyzatulina M.K., Bogatov V.A.**

Acrylate high heat resistant organic glasses. Experience of application. Prospects ..... 22

C H E M I S T R Y

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid  
and high-molecular compounds)

**Chebotaryov A.N., Raboshvil E.V., Efimova I.S.**

Spectrophotometric determination of selenium in food and pharmaceuticals with application of 4-sulfon-2 (4'-sulfonaphthaline-1'-azo) naphthol-1 ..... 25

**Abrosimov V.K., Zhabanov Yu.A., Krasnov A.V., Ivanov E.V.**

Molecular structure of methyl-N-substituted chiral glycolurils on results of DFT quantum chemical calculations ..... 29

**Mezhevoiy I.N., Badelin V.G., Tyunina E.Yu.**

Enthalpic characteristics of cysteine dissolution in aqueous solutions of sodium dodecyl sulfate ..... 33

**Platonova D.S., Adeeva L.N.**

Chemical composition and acid-base properties of humic acids extracted from sapropel of Omsk region ..... 35

**Zyablitskaya V.A., Smagin V.P.**

Interaction copper trifluorineacetate and quercitine in butanol-1-ethylacetate solvent ..... 38

C H E M I C A L T E C H N O L O G Y

(inorganic and organic substances.

Theoretical fundamentals)

**Shabelskaya N.P., Shilkina L.A., Talanov M.V., Ulyanov A.K.**

Research of processes of spinel formation at decomposition of salts  
in  $Ni_xCu_{1-x}Fe_{2x}Cr_{2(1-x)}O_4$  ( $x=0.0, 0.3, 1.0$ ) system ..... 45

**Matveiychuk Yu.V., Vizgunov K.A.**

Effect of reactants mixing order on thermal decomposition of basic nickel (II) sulfate and carbonate ..... 48

**Mirzoeva A.A., Agaeva S.A.**

Electrochemical separation of selenium from tellurium admixtures at processing of chemical plant  
sludges ..... 54

**Butrim S.M., Litvyak V.V., Butrim N.S., Bilyukovich T.D., Alekseenko M.S.**

Obtaining and studying properties of acid- hydrolyzed potato starch ..... 58

**Nagornov R.S., Razgoverov P.B., Smirnova E.A., Razgoverova M.P.**

Comparative analysis of natural aluminosilicates action in relation to attendant ingredients of linseed oil ..... 63

**Dmitrieva A.D., Kuzmenko V.A., Odintsova L.S., Odintsova O.I.**

Synthesis and using of silver nanoparticles for producing of textile materials with bactericidal properties ..... 67

**Misbakov R.Sh., Mizonov V.E.**

Cell model of phase transformation in spherical droplet at cooling ..... 71

<b>Lipin A.G., Lipin A.A., Shibashov A.V.</b>	
Mathematical modeling polyacrylamide prepolymer drying at conductive heat supply .....	74
<b>Fedosov S.V., Blinichev V.N., Maslennikov V.A., Osadchiy Yu.P., Markelov A.V.</b>	
Mechanism of blocking polymeric membranes at separation of used engine oils .....	79
<b>Tangyarkov N.S., Turabzhanov S.M., Ikromov A., Musulmanov N.H.</b>	
Catalysts for vapor-phase vinyl acetate synthesis .....	82

**ECOLOGICAL PROBLEMS  
OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY**

<b>Movsum-zade E.M., Nikitina A.A., Belyaeva A.S.</b>	
Environmentally safe method of acid tar processing - waste of oil production .....	84

A B S T R A C T S

**F.N. LATYPOVA, F.Sh. VILDANOV, R.R. CHANYSHEV, S.S. ZLOTSKY  
CHEMISTRY OF CYCLIC ACETALS AND THEIR ANALOGUES IN WORKS  
OF SCIENTIFIC SCHOOL OF D.L. RAKHMANKULOV**

The main achievements of scientific school of D. L. Rakhmankulov in the field of theoretical, experimental and applied chemistry which activity is more than 40 years are presented. The detailed analysis of works of D.L. Rakhmankulov and his disciples in the field of synthesis of 1,3-diheterocycloalkanes is carried out. The most important results of the works devoted to chemistry homolytic, heterolytic, etc. reactions of cyclic acetals are presented. The main results of practical use of the received technological methods and receptions in science and the industry are given.

**Key words:** organic synthesis, cyclic acetals, carbenes, interphase catalysis, radical isomerization, ion-radicals, olefins, glycols, aldehydes

**E.G. SENTYURIN, I.V. MEKALINA, M.K. AIYZATULINA, V.A. BOGATOV  
ACRYLATE HIGH HEAT RESISTANT ORGANIC GLASSES.  
EXPERIENCE OF APPLICATION. PROSPECTS**

The comparative analysis of properties of fluorineacrylate organic glasses and new types of organic glasses with sparse-cross-linked structure is given. Virtues of organic glasses obtaining by method of oriented extraction were described.

**Key words:** fluorineacrylate organic glasses, operation, softening temperature, working temperature, impact elasticity, tensile strength, cross-linking agents

**A.N. CHEBOTARYOV, E.V. RABOSHVIL, I.S. EFIMOVA  
SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF SELENIUM IN FOOD AND PHARMA-  
CEUTICALS WITH APPLICATION OF 4-SULFO-2 (4'-SULFONAPHTHALINE-1'-AZO)-  
NAPHTHOL-1**

A new analytical form was proposed for the spectrophotometric determination of selenium in the form of Se(VI) in food and pharmaceuticals based on the redox interaction of Se(VI) with azodye 4-sulfo-2 (4'-sulfonaftalin-1'-azo) naphthol-1 . The technique is simple in execution, expressive, reproducible and highly selective. The main elements responsible for macro and micro composition of analyzed samples do not interfere with the selenium determination.

**Key words:** selenium, carmoisine, redox interaction, spectrophotometry

**V.K. ABROSILOV, Yu.A. ZHABANOV, A.V. KRASNOK, E.V. IVANOV  
MOLECULAR STRUCTURE OF METHYL-N-SUBSTITUTED CHIRAL GLYCOURILS  
ON RESULTS OF DFT QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS**

The structural parameters of molecules of the chiral (with the enantiomer ratio of 1:1) 2-monomethyl-, 2,6-dimethyl-, and 2,4,6-trimethylglycolurils were computed by the high-level method of the density functional theory (DFT). The melting point and the molar heat of fusion process for each of the specified glycolurils were estimated by the method of differential scanning calorimetry.

**Key words:** methyl-N-substituted glycoluril, structure-molecular parameters, melting point, fusion heat

**I.N. MEZHEVOIY, V.G. BADELIN, E.Yu. TYUNINA  
ENTHALPIC CHARACTERISTICS OF CYSTEINE DISSOLUTION IN AQUEOUS SOLUTIONS  
OF SODIUM DODECYL SULFATE**

Enthalpies of dissolution,  $\Delta_{sol}H^m$ , of L-cysteine in aqueous sodium dodecyl sulfate solutions were measured at changes in its concentration up to 0.05 mol/kg of solvent with calorimetric method. Standard disso-

lution enthalpies values ( $\Delta_{\text{sol}}H^0$ ) and enthalpic pair coefficients of interaction,  $h_{xy}$ , between amino acids and sodium dodecyl sulfate in water were determined at 298.15 K. The results obtained are discussed in terms of different types of interactions in the solutions and influences of solutes nature on the thermochemical characteristics of dissolution of amino acids (L-cysteine, L-alanine, L-serine).

**Key words:** amino acids, sodium dodecylsulfate, dissolution enthalpy, solutions, calorimetry

*D.S. PLATONOVA, L.N. ADEEVA*

**CHEMICAL COMPOSITION AND ACID-BASE PROPERTIES OF HUMIC ACIDS EXTRACTED FROM SAPROPEL OF OMSK REGION**

With the elemental, CHNS - and X-ray fluorescence analysis the chemical composition of humic acids isolated from sapropel was investigated. The acid-base properties of humic acids were determined by potentiometric titration. The number of carboxyl and hydroxyl groups in humic acid, the values of the constants of dissociation of the functional groups determining the sorption properties of the extracted humic acids was established.

**Key words:** humic acid sapropel, CHNS-analysis, X-ray fluorescence analysis, potentiometric titration, acid-base properties

*V.A. ZYABLITSKAYA, V.P. SMAGIN*

**INTERACTION COPPER THREEFLUORINEACETATE AND QUERCITINE IN BUTANOL-1-ETHYLACETATE SOLVENT**

The interaction of copper trifluoroacetate with quercetin in systems  $(CF_3COO)_2Cu - Q_r - P$ , where  $Q_r$  - Quercetin,  $P$  - Ethyl Acetate (EA) (1 vol.% BS - EA), (4 vol.% BS - EA) (20 vol.% BS - EA) (50 vol.% BS - EA) Butanol - 1 (BS) was studied. The ratios of Cu (II) : Q, and stability constants were determined with the methods of saturation of optical densities, isomolar series of Asmus and Benesi-Hildebrand. At the increase in butanol-1 content in mixed solvent the processes were registered which are competitive to complexation. They are connected with the limited solubility and redox decomposition of complex compounds.

**Key words:** complexation, copper trifluoroacetate, flavonoids, quercetin, low polar organic media

*N.P. SHABELSKAYA, L.A. SHILKINA, M.V. TALANOV, A.K. ULYANOV*

**RESEARCH OF PROCESSES OF SPINEL FORMATION AT DECOMPOSITION OF SALTS  
IN  $Ni_xCu_{1-x}Fe_{2x}Cr_{2(1-x)}O_4$  (X=0.0, 0.3, 1.0) SYSTEM**

In the work, on the basis of studying processes of a phase formation during the reaction of decomposition of nitrates of nickel (II), copper (II), chrome (III), iron (III) corresponding to a ratio of transitional metals in solid solution  $Ni_xCu_{1-x}Fe_{2x}Cr_{2(1-x)}O_4$  with the parameter of structure of  $x=0.0; 0.3; 1.0$ , it was established that for the structures containing cations of  $Ni^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  completeness of course of process is higher. The obtained data can be used for a choice of conditions of synthesis of the Cr-containing spinels. It was assumed on stabilizing influence of cations distribution on lattice point on spinel formation process in complex solid solution.

**Key words:** ferrite, chromites, complex oxide compounds synthesis

*Yu.V. MATVEIYCHUK, K.A. VIZGUNOV*

**EFFECT OF REACTANTS MIXING ORDER ON THERMAL DECOMPOSITION OF BASIC NICKEL (II) SULFATE AND CARBONATE**

Effect of the reactants mixing order ( $NaOH \rightarrow NiSO_4$  or  $NiSO_4 \rightarrow NaOH$ ) on the composition and thermal decomposition of the basic nickel (II) carbonate and sulfate was studied with the FT-IR spectrometry and TG/DTA-analysis.

**Key words:** basic sulphates and carbonates of nickel (II), TG/DTA-analysis, FT-IR spectrometry

*A.A. MIRZOEVA, S.A. AGAEVA*

**ELECTROCHEMICAL SEPARATION OF SELENIUM FROM TELLURIUM ADMIXTURES  
AT PROCESSING OF CHEMICAL PLANT SLUDGES**

The researches of electrochemical refining of technical selenium obtained at the processing sulfuric sludges of chemical and pulp-paper productions were presented. The method was developed for electrochemi-

cal separation of selenium and tellurium providing the transformation of selenium into solution and its subsequent deposition with obtaining of elementary selenium containing not more than  $5 \cdot 10^{-5}\%$  of tellurium.

**Key words:** selenium, tellurium, sulfuric sludge, electrochemical refining, electrolyte, current density, concentration, temperature, duration

**S.M. BUTRIM, V.V. LITVYAK, N.S. BUTRIM, T.D. BILDYUKEVICH, M.S. ALEKSEENKO**

### **OBTAINING AND STUDYING PROPERTIES OF ACID- HYDROLYZED POTATO STARCH**

Positive results on obtaining the potato starch hydrolyzed by acid were received at reaction carrying out in 38% of starched suspension with the use of 0.5 N solution of hydrochloric acid at temperature of 50°C within 4–6 hours, thus conditional viscosity of pastes were 6% 11.8–13.2 sec. It was shown, that acid-hydrolyzed starch remains granular structure and degree of crystallinity is decreased. It was established, that with increase in acid concentration and reaction temperature the yield and ash of the modified starch is decreased.

**Key words:** potato starch, hydrochloric and sulfuric acids, hydrolysis, viscosity

**R.S. NAGORNOV, P.B. RAZGOVOROV, E.A. SMIRNOVA, M.P. RAZGOVOROVA**

### **COMPARATIVE ANALYSIS OF NATURAL ALUMINOSILICATES ACTION IN RELATION TO ATTENDANT INGREDIENTS OF LINSEED OIL**

The estimation of extraction efficiency of some attendant ingredients of linseed oil with the use of aluminosilicate materials of different composition was carried out. The free fatty acids, peroxy compounds and the pigment complex components of oil was establishes to adsorb most actively during 1–3 hours at a consumption of the natural material up to 1 wt.%. The results reached with the introduction of elutriated samples of blue and black clay to the linseed oil are explained from the standpoint of the acid-base properties of the surface of their particles.

**Key words:** linseed oil, attendant ingredients, free fatty acids, peroxides, pigment complex components, natural aluminosilicate materials

**A.D. DMITRIEVA, V.A. KUZMENKO, L.S. ODINTSOVA, O.I. ODINTSOVA**

### **SYNTHESIS AND USING OF SILVER NANOPARTICLES FOR PRODUCING OF TEXTILE MATERIALS WITH BACTERICIDAL PROPERTIES**

During the research the silver nanoparticles synthesis was carried out in aqueous medium by means of different reducing agents at the use of synthetic polyelectrolytes as stabilizer agents of heterogeneous system. Spectrophotometric method was used to identify silver nanoparticles size into colloidal solution and to study their stability. The antimicrobial properties of silver nanoparticles synthesized at different conditions as well as their composites with known antimicrobial and natural bactericides were studied.

**Key words:** silver nanoparticles, stabilization, synthetic polyelectrolyte, antibacterial textile finishing

**R.Sh. MISBAKHOV, V.E. MIZONOV**

### **CELL MODEL OF PHASE TRANSFORMATION IN SPHERICAL DROPLET AT COOLING**

A non-linear cell mathematical model of evolution of temperature and phase composition distribution in a solidifying at cooling spherical liquid droplet was proposed. Some examples of the process numerical modeling are presented. The model of a droplet as a thermally thin body was shown to give the considerable miscalculation in calculation of the solidification time.

**Key words:** spherical droplet, cooling, phase composition, cell model, state vector, heat conduction matrix, phase transformation

**A.G. LIPIN, A.A. LIPIN, A.V. SHIBASHOV**

### **MATHEMATICAL MODELING POLYACRYLAMIDE PREPOLYMER DRYING AT CONDUCTIVE HEAT SUPPLY**

The second step of polyacrylamide two steps synthesis, on which prepolymer postpolymerization is combined with drying of the product was considered. The mathematical model which allows predicting rational technological parameters of the drying process was offered. The comparison of experimental data with the results of numerical experiments was accomplished.

**Key words:** acrylamide, polyacrylamide, polymerization, prepolymer, drying, combined process, mathematical model

**S.V. FEDOSOV, V.N. BLINICHEV, V.A. MASLENNIKOV, Yu.P. OSADCHIY, A.V. MARKELOV  
MECHANISM OF BLOCKING POLYMERIC MEMBRANES AT SEPARATION  
OF USED ENGINE OILS**

Results of experimental study of formation process of particles deposits are presented at purification of used engine oils by tube membranes "Vladipor" with material of an active layer from Teflon, polysulfon, polyvinylchloride and modified polyvinylchloride.

**Key words:** membrane separation, used engine oil, pore blocking scheme

**N.S. TANGYARIKOV, S.M. TURABZHANOV, A. IKROMOV, N.H. MUSULMANOV  
CATALYSTS FOR VAPOR-PHASE VINYL ACETATE SYNTHESIS**

For the synthesis of vinyl acetate from acetylene, the catalysts based on compounds of cadmium, zinc, bismuth and aluminum were proposed. It was shown that on the synthesis step the optimal ratio of  $C_2H_2:CH_3COOH$  was 5–6 mols. It was found that the time of the catalyst operation before regeneration was 200 hours.

**Key words:** vinyl acetate, vapor-phase synthesis

**E.M. MOVSUM-ZADE, A.A. NIKITINA, A.S. BELYAEVA  
ENVIRONMENTALLY SAFE METHOD OF ACID TAR PROCESSING - WASTE  
OF OIL PRODUCTION**

The methods of processing of the acid tar - large-scale waste of mineral oils production were described in details. A new method of processing the acid tar for receiving a prospective agent for the oil industry was proposed. The data on test of its functional properties are presented.

**Key words:** acid tar, waste, recycling, mineral oils

## ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений. Серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1.Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.

2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.

3. Экологические проблемы химии и химической технологии.

4. Обзорные статьи.

5. Краткие сообщения.

6. Научные и методические проблемы.

7. Письма в редакцию.

8. Хроника.

**Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:**

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. В начале статьи (над ее названием) в верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем дается название статьи, под которым в скобках указывается название организации, в которой была выполнена работа, и адреса электронной почты (e-mail) авторов. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом, отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman"**, **интервал –1,5**. Объем статьи не должен превышать 10 страниц текста, включая список литературы, таблицы (**не более 4, ширина - 8,4 см**) и рисунки (**ширина – 8 см**), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. **Поля:** верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30 страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. В случае обнаружения несоответствия между электронным и распечатанным вариантом, статья рассматриваться не будет (в случае незначительных разногласий верным будет считаться электронная версия материала). Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

**К статье должны быть приложены:**

- **Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)**
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail).

**Оформление литературных ссылок**

**ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ.  
ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ КАЖДОГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian).**

(см. <http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html>).

**ОБЯЗАТЕЛЬНО** указание DOI для источников литературы.

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск, страницы и DOI: 10.6060/2012.01.01.  
Например: **Мартынов М.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125; **Martynov M.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).
- Для книг должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги *переводится*, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгено-графия полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 p.
- Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- Диссертации: Например: **Мартынов М.М.** Название диссертации. Дис. ... д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*переводится*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
- Депонирование: Например: **Мартынов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНТИ 12.05.98. № 1235.  
**При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.**

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.**

**Авторам необходимо соблюдать следующие правила:**

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. **НЕ ДОПУСКАЕТСЯ:** применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; формирование рисунка средствами MS Word.

3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.

4. **Графические материалы выполняются черно-белыми! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются только с дистрибутивами редакторов. Фотографии принимаются в формате tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.**

Рисунки и формулы по ширине **не должны превышать 8 см**, при этом их шрифт должен соответствовать **10 шрифту MS Word**. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать **t, мин** (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы курсивным шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с **толщиной линий не менее 0,75 пт**.

**Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются**

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**