

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

**Спектрофотометрия,
ЭПР- ЯМР- и Оже-спектроскопия**

**f – f и f – d ПЕРЕХОДЫ В ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРАХ
ПОГЛОЩЕНИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ХЛОРИДОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ
ХЛОРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

А.М.Потапов, А.Б.Салюлев, В.А.Хохлов

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620219, Екатеринбург, С.Ковалевской, 22
A.Potapov@ihte.uran.ru*

К настоящему времени имеются лишь единичные работы, посвященные электронным спектрам поглощения растворов редких земель в расплавленных хлоридах щелочных металлов. При этом, как правило, измерения выполнены при одной температуре и в одном растворителе.

В настоящей работе на примере нескольких элементов изучено влияние как температуры, так и соли растворителя на спектры поглощения ионов РЗМ (редкоземельных металлов) в расплавленных солях.

Известно, что влияние окружающей среды (то есть температуры и растворителя) на f – подуровень очень невелико из-за его сильной экранированности внешними d -, p - и s – подуровнями. Вследствие этого положение и интенсивность f – f переходов (кроме небольшого числа так называемых сверхчувствительных переходов) должны оставаться почти неизменными даже при существенных изменениях температуры, а также в различных растворителях. В случае f – d – переходов, напротив, следует ожидать выраженного влияния среды на спектр поглощения. Причем, все изменения в спектре будут почти полностью обусловлены влиянием среды только на верхний – d – подуровень.

На рис. 1 приведен электронный спектр поглощения разбавленного раствора YbCl_3 в расплаве CsCl . Спектр состоит из слабой несимметричной полосы поглощения с максимумом око-

ло 10250 см^{-1} и длинноволнового края другой, очень интенсивной полосы поглощения в районе $(17-24) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. Полоса около 10250 см^{-1} обусловлена $f - f$ ($^2F_{7/2} - ^2F_{5/2}$) переходами в октаэдрическом комплексе YbCl_6^{3-} . Несимметричность полосы вызвана расщеплением возбужденного уровня $^2F_{5/2}$ на три подуровня под действием кристаллического поля. Интенсивность полосы существенно увеличивается с повышением температуры, хотя положение максимума остается практически неизменным.

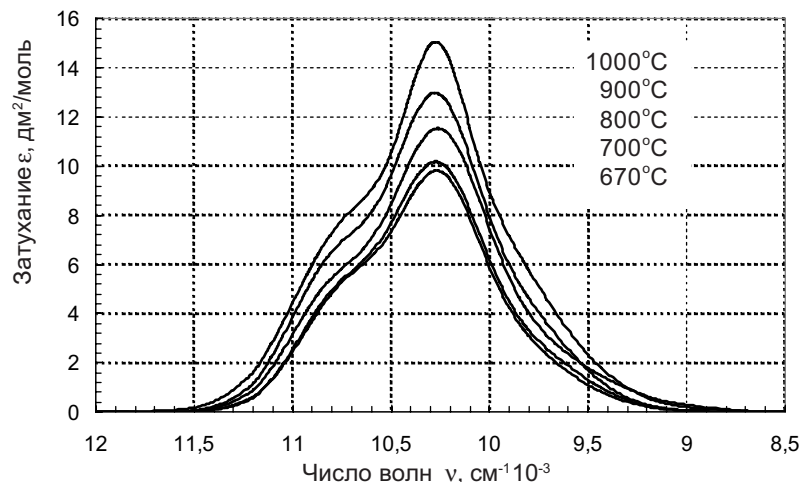


Рис.1. Электронный спектр поглощения разбавленного раствора YbCl_3 в расплаве CsCl

На рис.2 показан спектр разбавленного раствора CeCl_3 также в расплаве CsCl . Ион Ce^{3+} не имеет $f - f$ переходов. Наблюдаемое поглощение полностью обусловлено $f - d$ переходом с основного $^2F_{5/2}$ уровня на уровень $5d$. Со стороны коротких волн имеется нечетко выраженное плечо, вызванное расщеплением d -уровня на два подуровня $^2d_{3/2}$ и $^2d_{5/2}$. В целом интенсивность полосы поглощения убывает с температурой, что характерно для $d - d$ переходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-03-96455).

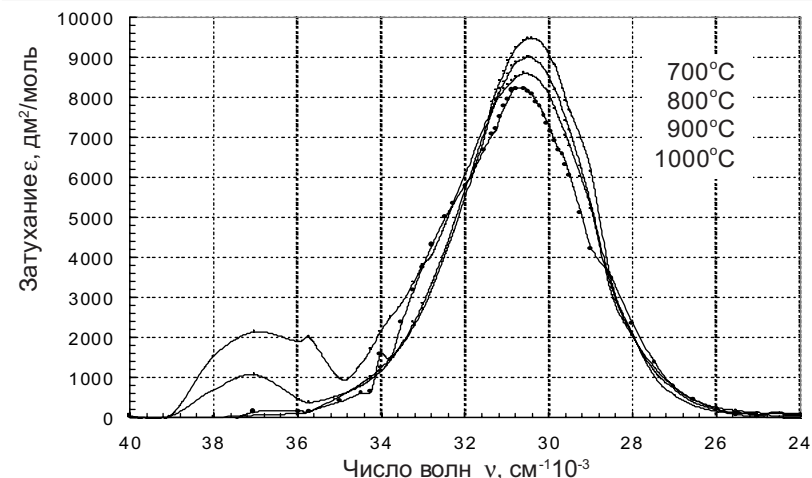


Рис.2. Спектр разбавленного раствора CeCl_3 в расплаве CsCl

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ В СЛОЯХ As_2Se_3 МЕТОДОМ ОЖЕ-ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Ф.А.Саттаров, А.П.Соболев, Е.А.Вандюков, В.Л.Филиппов, А.В.Лукин,
В.Ф.Маковский, М.Ю.Знаменский
ФГУП НПО ГИПО
420075, Казань, Липатова, 2
postmaster@gipo.kazan.ru

Среди разнообразных материалов, которые используются для регистрации оптической информации и, в частности, в голографии, особое место занимают слои халькогенидных стеклообразующих полупроводников (ХСП), представителем которых является селенид мышьяка As_2Se_3 [1]. Однако, механизмы фотостимулированных процессов, протекающих в As_2Se_3 еще полностью не установлены. В работе [2] отмечается, что фотоструктурные превращения в ХСП обуславливаются наличием в них не только межатомных ковалентных связей, но и связей Ван-дер-Ваальса, что делает каркас ХСП подвижным, легко перестраиваемым, имеющим как более, так и менее стабильное структурное состояние, чем определяется способность этих сред к фотохимическим реакциям. Фотоструктурные превращения, сопровожда-

ющиеся изменением оптических параметров ХСП, происходят также и под действием электронных пучков, рентгеновских лучей и синхротронного излучения. Эти свойства ХСП делают актуальными проведение исследований не только по схеме «состав-свойство», но и по усложненной схеме «состав-структура-свойство» [3]. Реализации этой задачи способствует привлечение возможностей Оже-электронной спектроскопии, поскольку используемые при этом в спектрометре ускоряющие напряжения и плотности электронного пучка на порядок меньше, чем оптимальные значения параметров электронных пучков, применяемых для экспонирования слоев ХСП при структурных превращениях.

В данном сообщении приводятся результаты экспериментального изучения одного из технологических процессов в формировании ХСП структур, а именно, влияния облучения светом ртутной лампы образцов As_2Se_3 толщиной 1,75 мкм, приготовленных нанесением в вакууме на стеклянные подложки методом термического испарения. Представляет интерес определение атомной концентрации химических элементов (стехиометрического состава), их распределение на поверхности и по глубине слоев. Исследования проведены на Оже-электронном спектрометре ЭСО-3 при энергии электронного зонда 3 кэВ. Для послойного травливания использована аргоновая ионная пушка с энергией ионов 3,6 кэВ. На Оже-электронных спектрах наряду с основными пиками As (1228 эВ) и Se (1312 эВ) присутствуют пики углерода (272 эВ), а в случае образца, облученного ртутной лампой в течение 10 минут - пик кислорода (504 эВ), связанный, по-видимому, с окислением под действием света поверхности As_2Se_3 . При непродолжительном ионном травлении пик кислорода исчезает. Приведены зависимости атомной концентрации селена и мышьяка от времени ионного травления облученных и необлученных образцов. Характерной особенностью выявленных зависимостей является появление избыточного над стехиометрическим содержания селена в приповерхностной области облученного образца. Обращает на себя внимание и другая особенность приведенной зависимости, а именно, наличие осцилляций атомной концентрации селена и мышьяка. Обсуждаются возможные модели, обуславливающие наблюдаемое поведение зависимости атомной концентрации As и Se на облученных и необлученных образцах от времени ионного травления. Совместно с другими данными, полученными, в частности, визуальным исследованием микроструктуры поверхности образцов и селективным химическим травлением их по глу-

бине, применение методов Оже-электронной спектроскопии позволило выявить некоторые существенные особенности результатов фотостимулированных воздействий на слои As_2Se_3 .

Литература:

1. Андросов В.И., Пик Е.И., Соболев Г.А., Виноградова Г.В., Дембровский С.А., Джапаридзе С.И. Запись голограмм на халькогенидных стеклообразующих материалах // Проблемы голографии. Л., 1973. С.184-187.
2. Гуревич С.Б., Ильяшенко Н.Н., Коломиец Б.Т., Любин В.М., Шило В.П. Фотостимулированные изменения оптических свойств некоторых халькогенидных стеклообразующих полупроводников // Проблема голографии. Л., 1975. С.451-455.
3. Джафаров Т.Д. Фотостимулированные атомные процессы в полупроводниках / М.: Энергоатомиздат, 1984. 135 с.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПОМЕХОУСТОЙЧИВОСТИ ДАТЧИКОВ ЯМР В ГЕОМАГНИТНОМ ПОЛЕ

*Н.М.Вечерухин, А.В.Мельников, В.И.Пирушкин, В.В.Фролов
Санкт-Петербургский госуниверситет, НИИ физики им.В.А.Фока
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская, 1
vecher@paloma.spbu.ru*

Индукция магнитного поля Земли имеет величину порядка 50 мкТл, что позволяет регистрировать сигнал ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на протонах на частоте около 2 кГц. Для повышения отношения сигнал/шум приходится увеличивать объем образца вплоть до нескольких литров, вместо $0,1 \pm 1 \text{ см}^3$ обычно используемых в ЯМР-экспериментах в сильных полях. Тем не менее, геомагнитное поле имеет достаточную однородность в пределах образца даже для таких больших объемов. Однако временные вариации геомагнитного поля осложняют применение традиционного метода фазового детектирования, улучшающего отношение сигнал/шум. Аппаратура ЯМР в геомагнитном поле последовательно осуществляет поляризацию образца, возбуждение спинового ансамбля радиочастотным полем и прием наведенного сигнала свободной ядерной индукции. Обычно эти функции выполняются одними и теми же катушками датчика. Датчики ЯМР в земном поле являются ответственными элементами аппаратуры, поскольку от них, в большой степени, зависят исходные отношения сигнал/шум и

сигнал/помеха. В частности, на рис. 1 изображен датчик, именуемый далее как «ЯМР-кольцо», который состоит из четырех последовательно включенных рамочных катушек, расположенных вокруг образца.

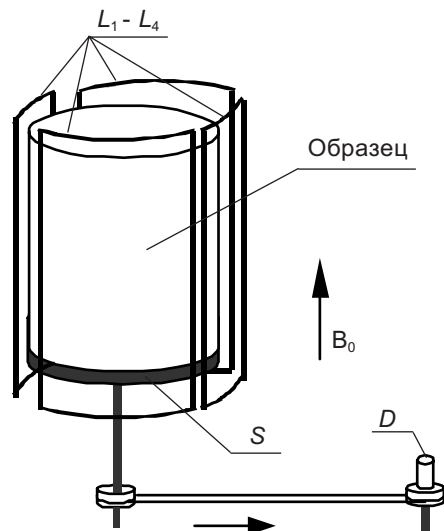


Рис. 1. Датчик типа ЯМР-кольцо. B_0 – вектор геомагнитного поля; L_1-L_4 – катушки датчика; S – вращающийся столик; D – моторчик

Исследуемая жидкость располагается между двумя соосными цилиндрами, имеющими диаметры 14 см и 5 см. Высота такого кольцеобразного сосуда равна 20 см. С целью повышения помехоустойчивости катушки датчика должны быть включены по магнитному потоку согласно рис. 2. Степень компенсации помехи в этом случае в значительной мере зависит от идентичности катушек и их взаимного расположения. Существует еще способ, уменьшающий влияние паразитных электромагнитных полей: использование для приема сигнала ЯМР дифференциального усилителя. Эксперименты показали, что дифференциальный режим включения дает увеличение отношения сигнал/помеха в 4 раза по сравнению с вариантом, когда один из входов операционного усилителя заземлен. Существенно, что в первом случае датчик вообще не был соединен с земляной шиной. Ранее дифференциальное включение датчиков ЯМР в геомагнитном поле подразумевало подключение идентичных катушек, которые обязательно имели общий заземленный контакт, к инвертируемому и неинвертируемому входам усилителя.

Следовательно, дифференциальное усиление сигнала при незаземленном датчике позволяет подавлять электрическую составляющую электромагнитной помехи, а симметричная конструкция самого датчика уменьшает влияние магнитной составляющей этой помехи. Дальнейшее преобразование сигнала ЯМР в цифровой файл можно производить с помощью звуковой карты компьютера с последующим использованием цифровых фильтров, улучшающих отношения сигнал/шум и сигнал/помеха.

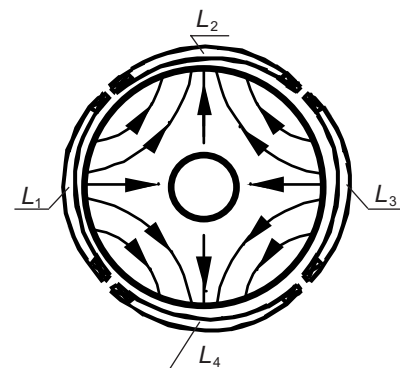


Рис. 2. Конфигурация силовых магнитных линий возбуждающего поля. L_1-L_4 – катушки датчика. Вид сверху

Датчик типа ЯМР-кольцо позволяет измерять как времена спин-спиновой и спин-решеточной ядерной релаксации для неподвижных жидкостей, так и исследовать поведение параметров сигнала свободной ядерной индукции в условиях устойчивости и неустойчивости течения Куэтта или в режимах ламинарного и турбулентного потоков. Получено «кинематическое» уширение спектральной линии ЯМР, обусловленное не однородностью геомагнитного поля, а изменением направления возбуждающего радиочастотного поля вдоль траектории движения исследуемой жидкости и распределением средней скорости потока. В результате обнаружен новый ЯМР эффект – «кинематическое» спиновое эхо в однородном поле. Предлагаемый датчик позволил наблюдать стабильные параметры кинематического эха даже в условиях неустойчивости течения Куэтта и в режиме перемежаемости ламинарного и турбулентного потоков.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов Министерства образования (№ E02-3.5-129 и № E02-12.6-61).

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ВЕЩЕСТВ ПО СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ В УФ И ВИДИМОЙ ОБЛАСТЯХ

Г.Р.Мукаева, М.Ю.Доломатов*, А.Б.Касьянова*

УГНТУ, кафедра физики;

450062, Башкортостан, Уфа, Космонавтов, 1

DolomatovMY@soros.bashedu.ru

*УТИС, кафедра технологии полимеров

450014, Башкортостан, Уфа, Чернышевского, 145

Авторами предложен способ определения реакционной способности молекулярных систем - потенциала ионизации (ПИ) и сродства к электрону (СЭ) - по корреляционным зависимостям ПИ и СЭ от параметров электронных спектров поглощения.

Известно, что изменение функции потенциальной энергии оказывает влияние на спектроскопические свойства молекул. Точное решение уравнения Рутана, определяющего энергию молекулярных орбиталей, возможно только для некоторых простейших потенциальных полей. Если реальные системы не сильно отличаются от идеализированных систем, допускающих точное решение, то приближенные методы решения могут быть сведены к вычислению поправок к точному решению. Общий метод вычисления таких поправок предполагает разбиение оператора Фока на два слагаемых: $F = F_0 + \hat{Y}$, где F_0 – представляет фокиан идеализированной задачи, допускающей точное решение или потенциальную энергию основного состояния, а $\hat{Y}$ – оператор возмущения.

Авторами в качестве точного решения были предложены значения ПИ и СЭ наиболее простых структурных единиц гомологического ряда молекулярных систем. В качестве оператора возмущения предложена интегральная интенсивность поглощения Q . Это параметр, объединяющий силы всех осцилляторов в пределах поглощения данным веществом и отражающий изменение взаимодействия электронной оболочки молекул с электромагнитным излучением в видимой и УФ областях при добавлении к основной структурной ячейке других структурных элементов. Численное значение Q является результатом решения частного случая двойного интеграла по области σ

$$\iint_{\sigma} Q(\lambda, \varepsilon) d\sigma = \iint_{\sigma} Q(\lambda, \varepsilon) d\lambda d\varepsilon,$$

где ε - коэффициент экстинкции, л/(моль·см); λ - длина волны, нм.

Интегральная характеристика зависит от интенсивности поглощения и указывает на изменение ПИ и СЭ.

В табл.1 представлены коэффициенты и критерии адекватности для полученных корреляционных зависимостей. Предлагаемый метод определения физико-химических свойств позволяет оценить реакционную способность молекулярных систем самого различного строения и состава.

Таблица 1

Коэффициенты уравнений зависимостей характеристик реакционной способности от интегральной интенсивности поглощения в рядах органических соединений

Гомологический ряд	E, эВ	Корреляционное уравнение $E = \beta_1 + \beta_2 \cdot Q$ (1)			
		Коэффициенты корреляционных уравнений		Статистические характеристики	
		$\beta_2 \cdot 10^{-7}$, эВ·моль ⁻¹	β_1 , эВ	коэффициент корреляции	среднее квадратичное отклонение
Инертные газы	ПИ	30,13	-9,385	0,98	0,84
Инертные газы	СЭ	-0,75	-0,195	0,98	0,18
Тиолы	ПИ	-4,059	9,1294	0,78	0,03
Тиолы	СЭ	-6,258	0,2750	0,77	0,07
Ненасыщенные циклические сульфиды	ПИ	-3,553	9,2855	0,79	0,10
Ненасыщенные циклические сульфиды	СЭ	-2,522	-0,2350	0,80	0,05

В табл.2 приведены для сравнения результаты определения ПИ и СЭ серосодержащих веществ квантово-химическими расчетами и по предложенным в табл.1 уравнениям.

Полученные корреляционные уравнения являются сходящимися рядами последовательных приближений, т.е. они соответствуют необходимому условию теории возмущений: каждая последующая поправка намного меньше предыдущей. Предложенный способ определения энергетических характеристик оболочек атомов и молекул является новым направлением практического применения теории возмущений и является перспективным для нахождения средних характеристик реакционной способности сложных молекулярных систем по спектрам поглощения в УФ и видимой областях.

Таблица 2
Сравнительные результаты определения ПИ и СЭ серосодержащих соединений

Соединение	Потенциал ионизации, эВ			Сродство к электрону, эВ		
	квантово-химический расчет	расчет по зависимости (1)	Δ ПИ, эВ	квантово-химический расчет	расчет по зависимости (1)	Δ СЭ, эВ
1-Пропантиол	9,19	9,18	0,01	0,34	0,34	0,00
2-Пропантиол	9,23	9,17	0,06	0,35	0,34	0,01
2-Бутантиол	9,20	9,18	0,02	0,36	0,35	0,01
3-Метил-1-бутантиол	9,17	9,17	0,00	0,35	0,33	0,02
3-Метил-2-бутантиол	9,19	9,19	0,00	0,36	0,35	0,01

Определение ПИ и СЭ по предложенным корреляционным зависимостям не уступает по точности общепринятым способам.

ПРОЯВЛЕНИЕ ЭФФЕКТА КРОСС-РЕЛАКСАЦИИ В СИСТЕМЕ МАКРОМОЛЕКУЛА – ВОДА В СПЕКТРЕ ЯМР В СЛАБОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

В.В.Фролов, А.Л.Емельянова

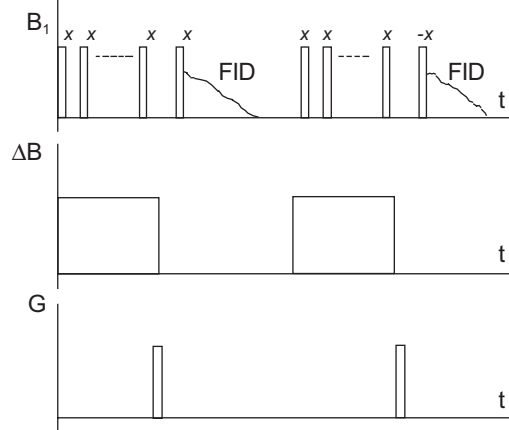
*Санкт-Петербургский госуниверситет, НИИ физики им. В.А.Фока
198504, Санкт-Петербург, Ульяновская, 1
v.frolov@pobox.spbu.ru*

Эффекты кросс-релаксации широко используются в одномерной и двумерной спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) высокого разрешения. Для получения спектров высокого качества требуется сильное магнитное поле (в настоящее время имеются спектрометры с уровнем поля 18 Тл). Однако некоторые эффекты кросс-релаксации могут быть исследованы и с помощью простых спектрометров, работающих со слабым магнитным полем. В качестве подходящего объекта исследования интерес представляют биополимеры, взаимодействующие с водой. Наличие большого количества воды в со-

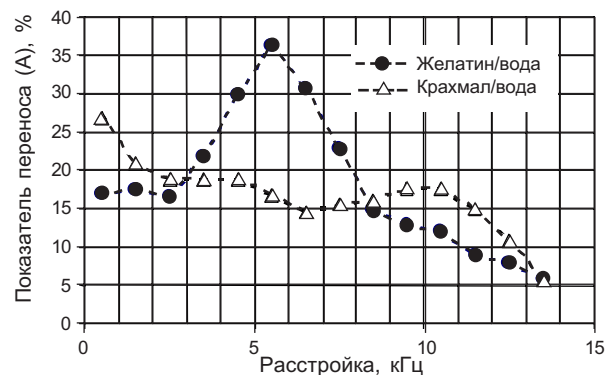
ставе образца вызывает определенные трудности в спектроскопии ЯМР высокого разрешения, которые обычно преодолеваются использованием D_2O вместо H_2O в качестве растворителя. Однако системы с D_2O и H_2O неэквивалентны по отношению к процессам переноса намагниченности и кросс-релаксации. В слабом магнитном поле возможно реализовать эксперимент по внерезонансному переносу насыщения от протонов макромолекул к протонам воды.

Молекулярная подвижность биополимеров и других макромолекул в растворах характеризуется набором значений времен корреляции, некоторые из которых соответствуют частотам ЯМР в слабых магнитных полях (для протонов 0,01 Тл и меньше). Экспериментально медленное молекулярное движение может быть изучено путем исследования дисперсии времени спин-решеточной релаксации таких систем. Однако в скорость релаксации вносят свой вклад различные механизмы, одним из которых и является кросс-релаксация – обмен намагниченностью между ядрами макромолекулы и молекул, входящих в сольватную оболочку. Поскольку в молекулах биополимеров всегда имеются протоны, имеется возможность обнаружить обмен намагниченностью между ними и протонами молекул воды, образующих гидратную оболочку. В слабом магнитном поле химические сдвиги практически исчезают и не могут служить идентификатором компонент исследуемой системы. Сигналы от воды и биополимера дифференцируются благодаря большой разнице во временах релаксации: свободная индукция от биополимера затухает, прежде чем начинается выборка сигнала. Таким образом в слабом магнитном поле принимается только сигнал от протонов воды, в свою очередь являющийся результатом усреднения, производимого быстрым обменом, сигналов от «свободной» воды и молекул, составляющих гидратную оболочку макромолекулы. Эффект переноса намагниченности регистрировался по уменьшению начальной амплитуды сигнала спада свободной индукции (FID) от воды под действием насыщающего радиочастотного поля B_1 в виде серии импульсов $X... X$ (рис. 1), одновременно с которыми на образец действовало смещающее резонансную частоту поле ΔB . Для подавления остаточной поперечной ядерной намагниченности воды перед зондирующими импульсами X и $-X$ включалось градиентное поле G . Альтернирование фазы заполнения зондирующих импульсов с одновременной поочередной сменой знака при приеме сигнала устраняет накопление ошибки, обусловленной низкочастотной составляющей шума. Эксперимент выполнен на самодельной

установке для наблюдения ЯМР на частоте 300 кГц (для протонов) в поле 7 мТл, что, по-видимому, является «рекордно» низким значением для экспериментов по переносу намагниченности.



На рис. 2 в качестве примера представлены зависимости показателя переноса насыщения $A = 1 - M_{ws}/M_{w0}$ (M_{ws} и M_{w0} – значения ядерной намагниченности воды при насыщении биополимера и без него) для желатина и крахмала в воде от частоты расстройки (точки соединены кривыми только для облегчения восприятия).



Литература:

1. Koenig S.H., Brown III R.D. Field-cycled relaxometry of protein solution and tissue // Prog. NMR Spectr. 1990, V.22, P.487-568.
2. Frolov V.V. Sequences for saturation in research of cross-relaxation in solutions of biopolymers at weak magnetic field // 13th European Experimental NMR Conference, May 19-24: Abstracts. Paris: Gif sur Yvette, 1996. P.24.

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ НИЗКОЧАСТОТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Н.М.Вечерухин, А.В.Мельников, В.В.Фролов, Ю.С.Чернышев
Санкт-Петербургский госуниверситет, НИИ физики им. В.А.Фока
198504, Санкт-Петербург, Ульяновская, 1
v.frolov@pobox.spbu.ru

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР-спектроскопия) является признанным методом получения уникальной информации о структуре и динамике сложных молекул. В отличие от такого метода структурного анализа, как дифракция рентгеновских лучей, ЯМР-спектроскопия может применяться для исследования молекул в любом агрегатном состоянии. Однако практическое использование ЯМР-спектроскопии для аналитических приложений сильно ограничивается крайне высокой стоимостью спектрометров ЯМР, что в первую очередь определяется наличием в составе спектрометра сверхпроводящего магнита, способного создавать очень сильное магнитное поле. Стремление использовать максимально доступное в эксперименте поле оправдывается, во-первых тем, что один из наиболее информативных параметров спектра ЯМР – химический сдвиг – пропорционален магнитному полю, следовательно, чем выше поле, тем лучше разрешающая способность. Во-вторых, чувствительность метода ЯМР-спектроскопии также значительно улучшается в сильном магнитном поле.

Тем не менее, представляется соблазнительным извлекать информацию из спектров ЯМР, полученных в слабом магнитном поле на низких частотах ЯМР. В этом случае аппаратура крайне упрощается, и стоимость анализа уменьшается на несколько порядков. Эксперименты по наблюдению ЯМР в слабом магнитном поле, в том числе в магнитном поле Земли (50 мкТл), начали выполняться вскоре после открытия ЯМР, однако их целью почти исключительно были прецизионные измерения абсолютного значения вектора магнитного поля [1]. Спектроскопические исследования были начаты в СПбГУ (тогда – ЛГУ) в 50-х годах. Первая задача, которую надо было решить – это получить доказательство адекватности результатов измерений спектральных параметров в слабом и сильном магнитном полях, значения которых отличались не менее, чем на четыре порядка. С этой целью были произведены измерения разностей химических сдвигов ядер водорода и фтора в некоторых органических

соединениях с рекордной для измерений в поле Земли точностью $(2 \div 3) \cdot 10^{-7}$ и получены доказательства постоянства гиромагнитного отношения протона в широком диапазоне полей. При этом была использована оригинальная фазовая методика измерения разности химических сдвигов, замаскированных естественной шириной линии ЯМР [1].

Следующей проблемой было получение спектров ЯМР в стандартной форме, т.е. в виде функции частоты, тогда как в измерениях в очень слабом поле из соображений чувствительности сигнал ЯМР получался как функция времени в форме затухающей свободной ядерной индукции. Проблема была решена с помощью использования математической обработки экспериментального сигнала: впервые в мире спектр ЯМР (это был спектр трибутилфосфата) был получен путем преобразования Фурье сигнала свободной индукции [2].

Если химические сдвиги пропорциональны магнитному полю, то другой параметр спектров ЯМР – расщепление, вызванное скалярными спин-спиновыми взаимодействиями от уровня поля не зависит. Следовательно, ЯМР-спектроскопия в слабом магнитном поле обеспечивает высокую точность измерения констант гетероядерных спин-спиновых взаимодействий. Такого рода измерения выполнены в серии триалкилфосфатов как в поле Земли, так и в искусственных магнитных полях, создаваемых резистивными магнитами без ферромагнитных сердечников, на частотах $75 \div 300$ кГц. Одним из применений такого рода спектров было селективное измерение времен релаксации компонент смеси. В растворе тетраметилдифосфата в бензоле удалось таким образом зарегистрировать температурный гистерезис индивидуальных времен спин-решеточной релаксации компонент, причем знаки гистерезиса для каждой из компонент оказались противоположными, что замаскировало бы эффект при стандартном неселективном методе измерения.

Выполнение релаксационных измерений на низких частотах также дает ряд преимуществ, особенно при исследовании гетерогенных систем, для которых характерны дисперсия времен релаксации в диапазоне слабых магнитных полей и эффекты кросс-релаксации [3, 4].

Литература:

1. Бородин П.М. и др. Ядерный магнитный резонанс в земном поле / Л.: изд-во ЛГУ, 1967. 232 с.
2. Морозов А.А., Мельников А.В., Скрипов Ф.И. // Изв. АН СССР, 1958. Сер. физ. Т. XXII, № 9. С.1141-1144.

3. Чернышев Ю.С. / В кн. «Ядерный магнитный резонанс», вып.2. Ред. Бородин П.М./ Л.: изд-во ЛГУ, 1968. С.169 - 171.

4. Frolov V., Tiutiukin K. Homonuclear magnetisation transfer study by nmr at very low field / 16th European Experimental NMR Conference EENC 2002. June 9–14, 2002. Prague // Prague: Institute of Chemical Process Fundamentals, AS CR. Book of abstracts. P.PA89.

СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ КЛАССА N-АРИЛ-3-АМИНОПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ К ИОНАМ МЕДИ (II)

Л.К.Неудачина, Ю.А.Скорик, Е.В.Осинцева, А.А.Вшивков
Уральский государственный университет, химический факультет
620083, Екатеринбург, пр.Ленина, 51
Ludmila.Neudachina@usu.ru

N-арил-3-аминопропионовые кислоты (ААПК, синонимы – N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилины, анилиндипропионовые кислоты) являются высокоселективными органическими реагентами для определения меди (II) [1]. Наибольший интерес для аналитического использования ААПК представляет возможность определения меди на фоне 1000-кратных молярных избытков ионов кадмия (II) и кобальта (II) и 500-кратных – никеля (II) и марганца (II). ААПК не образуют комплексов с ионами щелочноземельных и редкоземельных элементов. Al (III) и Cr (III) могут быть замаскированы в виде фторидных комплексов, а влияние Fe (III) можно устранить восстановлением его солянокислым гидроксиламином до Fe (II). Эти свойства ААПК позволили разработать спектрофотометрические методики определения средних содержаний меди (от 1 до 10%) в продуктах металлургического производства [1, 2], а также в природных и сточных водах.

К настоящему времени нами синтезировано около 15 ААПК и их производных. Комплексное изучение кислотно-основных и комплексообразующих свойств этих реагентов позволило выбрать наиболее перспективные для аналитических целей ААПК. Однако для получения информации о природе селективности ААПК к ионам меди (II) были необходимы данные о структуре образующихся комплексов.

Поликристаллические образцы комплексонов меди (II) получены нами для большинства синтезированных ААПК. Монокристаллы получены для комплексов меди (II) с N,N-ди(2-кар-

боксиил)анилином [3], N,N-ди(2-карбоксиэтил)-*n*-толуидином [4], N-(2-карбамоилэтил)-*o*-аминобензойной кислотой [5], N,N-ди(2-карбоксиэтил)-*o*-анизидином [6], а также комплекса никеля с N,N-ди(2-карбоксиэтил)-*o*-анизидином [7].

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов комплексных соединений проведен д.х.н. Подберезской Н.В. (Институт неорганической химии СО РАН, г.Новосибирск) и д.х.н. Романенко Г.В. (Международный томографический центр СО РАН, г.Новосибирск).

Обобщение полученных результатов позволило выделить некоторые факторы, определяющие селективность ААПК к ионам меди(II).

• **Дентатность лиганда.** Наибольшую избирательность проявляют тридентатные анилиндипропионаты, не содержащие орто-заместителей, способных к координации катиона (например, -COOH).

• **Геометрический фактор.** Наличие в лигандах ААПК объемных пропионатных групп и стерические эффекты, создаваемые фенильным заместителем, приводят к образованию ими единственных комплексных соединений с ионами Cu (II) состава 1:1, что может рассматриваться как дополнительный фактор селективности.

Влияние такого фактора, как устойчивость образующихся комплексов проявляется неоднозначно.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке МО РФ (научная программа «Университеты России», грант УР.05.01.007) и Уральского НОЦ «Перспективные материалы» (грант CRDF REC-005).

Литература:

1. Скорик Ю.А., Неудачина Л.К., Вшивков А.А. // Ж. общ. химии. 1999. Т.69, № 2. С.296-301.
2. Скорик Ю.А., Неудачина Л.К., Коротовских Е.В., Вшивков А.А. // Заводская лаборатория. 2001. Т.67, № 3. С.15-16.
3. Скорик Ю.А., Подберезская Н.В., Романенко Г.В., Осинцева Е.В., Неудачина Л.К., Вшивков А.А. // Ж. неорган. химии. 2003. Т.48, № 2. С. 250-256.
4. Skorik Yu.A., Romanenko G.V., Gomes C.A.R., Neudachina L.K., Vshivkov A.A. // Polyhedron. 2002. V.21, № 27-28. P.2719-2725.
5. Скорик Ю.А., Осинцева Е.В., Неудачина Л.К., Подберезская Н.В., Романенко Г.В., Вшивков А.А.// Ж. неорган. химии, в печати.
6. Скорик Ю.А., Романенко Г.В., Неудачина Л.К., Вшивков А.А. // Ж.

неорган. химии, 2001. Т. 46, № 11. С.1845-1851.

7. Скорик Ю.А., Романенко Г.В., Неудачина Л.К., Вшивков А.А. // Координационная химия, 2001. Т. 27, № 11. С.845-851.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА БИС-ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Ni (II)

В.В.Короченцев, А.Ю.Устинов

Дальневосточный государственный университет

690950, Владивосток, Суханова, 8

Институт физики и информационных технологий

korochen@vido.dvgu.ru

Неэмпирическим методом Хартри-Фока в базисе DZA в одно- и много-детерминантном приближении исследована электронная структура бис-ацетилацетоната Ni(II)₂ и его тио- и γ-замещенных (X = Cl, CH₃) аналогов. Определены характер и последовательность канонических молекулярных орбиталей, установлены закономерности влияния γ-заместителей, роль эффектов корреляции и релаксации.

Электронная структура Ni(acac)₂, (симметрия D_{2h}), характеризуется комбинацией соответствующих по симметрии АО металла (s(a₁), p_x(b_{3u}), p_y(b_{2u}), p_z(b_{1u}), d_{xy}(b_{1g}), d_{xz}(b_{2g}), d_{yz}(b_{3g}), d_z²(a_g), d_x²_{-y}²(a_g)) и лигандных орбиталей π₃(b_{3g}+b_{2u}), n₊(b_{3u}+b_{2g}), n₊(a_g+b_{1u}), π₂(b_{1g}+a_u)), π₁(b_{2u}+b_{3g}). Орбитали с доминирующим вкладом d-АО лежат в целом ниже лигандных МО, некоторые из которых имеют заметный вклад d-АО. В частности, в орбиталь π₃(b_{3g}) вклад d_{xy} орбитали Ni составляет ~15%, в n₊(a_g) орбиталь вклад d_x²_{-y}² орбитали металла составляет около 20 %.

Согласно результатам расчетов электронной структуры и последовательности орбиталей комплексов никеля с учетом конфигурационного взаимодействия, учитывающего корреляционные и релаксационные процессы, электронные состояния ионизованных комплексов характеризуются вкладами нескольких конфигураций, с преобладающим вкладом (до 94%) одной из них (см.табл.). Вклад остальных конфигураций может превышать 4 %.

Таблица

Вклад однодетерминантных волновых функций в волновые функции нижних ионизованных состояний β -дикетонатов никеля (%). (*) – номер ионизованного состояния

Соединение	1*	2*	3*	4*
Ni(acac) ₂	88 (π_3)**	92 (π_3)	86 (d)	87 (n)
Ni(acacCl) ₂	88 (π_3)	92 (π_3)+2(d ⁻)	81 (n.) +7 (d)	90 (d ⁻)
Ni(acacMe) ₂	94 (π_3)	86 (π_3)+2(d ⁻)	88 (n.)+2(d ⁻)	85 (n.) +4 (d)
Ni(Sacac) ₂	92 (π_3)	90 (n.)	82 (d ⁻)+2(π_3)	80 (d ⁻)+2(d ⁻)

** В скобках указана орбиталь, с которой удален электрон

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 01-03-32026)

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ДВОЙНЫХ ДЕКАВАНАДАТОВ

В.К.Слепухин, В.Н.Красильников*, С.В.Лужбин
Уральский государственный технический университет-УПИ,
физико-технический факультет
620002, Екатеринбург, Мира, 19
*Институт химии твердого тела УрО РАН
620219, Екатеринбург, Первомайская, 91

Изучены спектры поглощения поликристаллических двойных декаванадатов типа $M_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$, где $M = K, Rb$ и NH_4 и $K_5NaV_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$. Спектры были сняты на спектрофотометре «Specord UV-VIS» в тонких слоях при комнатной температуре.

Переходные d-элементы с высшей степенью окисления, такие как V^{5+} и Cr^{6+} , имеющие структуру электронной оболочки $3(\leftarrow)d^0$, являются главными видообразующими элементами большого класса ванадатов и хроматов. В оптических спектрах таких соединений отсутствуют d-d переходы, а наблюдаются только полосы переноса заряда лиганд-металл, расположенные в УФ-области спектра. Однако, их длинноволновые края (если интенсивность полос велика) захватывают видимую область спектра и могут оказывать влияние на окраску таких соединений.

В отличие от ортованадатов, кристаллохимическая индивидуальность и спектроскопические свойства которых определяются изолированными тетраэдрическими комплексами (VO_4), в

подавляющем большинстве ванадиевых соединений ион $V(5+)$ образует низкосимметричные полиэдры с $KЧ = 5$ или $KЧ = 6$: тетрагональные пирамиды VO_5 , тригональные дипирамиды VO_5 и искаженные октаэдры VO_6 [1]. Двойные декаванадаты ряда $M_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$ изоструктурны, точечная группа симметрии $P1$. Ион $V_{10}O_{28}^{6-}$ построен из десяти октаэдров VO_6 , связанных через атомы кислорода по общим ребрам в экваториальной плоскости.

В таблице приведены значения оценки ширины запрещенной зоны ΔE_g , объем элементарной ячейки V и цвет данных соединений. Характерная желтая до оранжевой окраска соединений двойных декаванадатов обусловлена полосами переноса заряда.

Соединение	$V, \text{\AA}$	$\Delta E_g, \text{эВ}$	Цвет
$K_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$	831,6	2,43	оранжевый
$Rb_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$	848,4	2,49	желтый
$(NH_4)_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$	851,7	2,56	оранжевый
$K_5NaV_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$	-	2,58	темно-желтый
V_2O_5	-	2,1 – 2,4 [1]	оранжевый

В кристаллической структуре V_2O_5 атомы ванадия окружены пятью атомами кислорода в виде сильно искаженной пирамиды. Такие пирамиды через общие ребра связаны в цепочки по оси c , которые в свою очередь образуют слои – гофрированные сетки [2]. Структурный мотив V_2O_5 близок к ассоциации V – полиэдров в ванадатах, что позволяет предположить схожесть спектроскопических свойств.

Литература:

1. Платонов А.Н. Природа окраски минералов / Наукова думка, 1976. 264 с.
2. Byström A.M., Wilhelmi K.A., Brotzen O.// Acta Chem. Scand. 1950, V.4.

ЯМР-ДАТЧИК ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ГАЗАХ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Ю.С.Чернышев, В.В.Фролов, В.И.Чижик
Санкт-Петербургский государственный университет, НИИ физики
198504, Санкт-Петербург, Ульяновская, 1,
cherni@esr.phys.spbu.ru

Изучение спектральных и релаксационных характеристик ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в газах в настоящее время занимает лишь небольшую долю исследований в области ЯМР. Между тем, активно развивающиеся технологии по добыче, транспортировке и переработке газообразного топлива постоянно стимулируют поиски новых физических принципов исследования молекулярной динамики и макроскопического движения в газообразной фазе. Важным направлением исследований является также изучение молекулярной динамики газов в пористых средах, имеющее большое прикладное значение [1, 2]. В частности, анализ состояния метана и паров воды в пористой структуре углей может способствовать решению проблемы взрывоопасности в угольных шахтах. Наблюдение ЯМР в газообразной фазе наталкивается на существенные трудности, обусловленные малой чувствительностью метода. Радикальным решением проблемы является повышение давления в датчике до величин порядка 50÷250 атм, при котором обеспечивается приемлемое соотношение сигнал/шум. В данной работе приводятся результаты разработки датчика ЯМР, позволяющего проводить исследования как спектральных, так и релаксационных характеристик в протонсодержащих газах при давлении до 300 атм. Предусмотрена возможность измерения времен спин-спиновой и спин-решеточной релаксации как в неподвижном образце, так и в потоке при скоростях до 10 м/сек. Приведены результаты измерений времени спин-решеточной релаксации T_1 в метане в интервале давлений 10÷150 атм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, грант № Т02-8.0-3278.

Литература:

1. Sahimi M. Flow and transport in porous media and fractured rock // VCH, Weinheim, 1995. P.482.
2. Kaerger J., Rithoven D. Diffusion in zeolites and other microporous solids // N. Y., 1991. P.605.

Колебательная спектроскопия и газовый анализ

АНАЛИЗ АЗОТА НА АНАЛИЗАТОРЕ «МЕТАВАК-АК»

П.К.Спицын, В.В.Стрелков*, В.И.Карелин*, А.Н.Рылов, О.В.Михеева
ОАО «Уралредмет»
Верхняя Пышма Свердловской обл., Петрова, 59
urmet@vpcit.ru
*НПП «МЕТ*ВАК»
Ижевск, Барышникова, 53

Определение азота в материалах предприятия проводили классическим методом Кьельдаля. Помимо длительности анализа, его трудоемкости и малой производительности аналитическая информация вызывала постоянную неуверенность в достоверности, особенно в области содержаний $n \cdot 10^{-3}$ – $n \cdot 10^{-2}$ мас. %. Кроме того, предприятие перепрофилировано на выпуск лигатур различного состава, среди которых лигатуры молибденсодержащие вообще представляют достаточно большие трудности в плане их вскрытия перед собственно дистилляцией азота из полученного раствора. Перевод определения азота с классического метода на всеми признанный метод плавления пробы в среде гелия с последующим детектированием анализируемого компонента катарометром решил проблемы, стоящие перед предприятием. В качестве прибора мы внедрили в 2000 году анализатор «МЕТАВАК-АК», позволяющий проводить последовательный анализ азота и кислорода. В режиме анализа азота представлена возможность проводить его определение в материалах в виде кусочков и в порошках (стружке). Для этого в базе данных персонального компьютера имеются программы под названием «Азот в компактной пробе» с автоматическим сбросом пробы в обезгаженный тигель с плавнем и «Азот в стружке» с раскрытием печи после обезгаживания тигля. Программы работы печи могут быть оперативно адаптированы под анализ конкретной продукции. Критерием для корректировки является вид выходного сигнала, представляемый на экране монитора после каждой плавки образца. Приближение сигнала к «гауссовой» форме, т.е. без изгибов на восходящей и нисходящей ветви сигнала говорит об оптимально подобранном режиме работы печи для анализируемого образца. При выбранных режимах работы печи проводится калибровка прибора

по государственным стандартным образцам.

В табл.1 представлены результаты сопоставительного определения азота с использованием анализатора «МЕТАВАК-АК» и методом Кьельдаля. Видно, что метод Кьельдаля систематически дает завышенное содержание азота, особенно при анализе ванадия металлического.

Таблица 1

Сопоставление результатов определения азота двумя методами (n = 3)

Образец		Определено азота, мас. %	
		МЕТАВАК-АК	Метод Кьельдаля
Лигатура АЦМ	Пр.1	0,0055	0,007
	Пр.2	0,0067	0,007
	Пр.3	0,0071	0,012
Лигатура АМТ	Пр.1	0,0060	0,004
	Пр.2	0,0051	0,006
	Пр.3	0,0073	0,007
Ванадий ВнМ 99,5	Пр.1	0,005	0,018
	Пр.2	0,006	0,008
	Пр.3	0,007	0,010
	Пр.4	0,008	0,018
	Пр.5	0,009	0,0017

В табл.2 представлены результаты определения азота в ГСО СГ-14 с использованием программы работы печи «Азот в стружке» и «Азот в компактной пробе». Как видно результаты определений укладываются в нормативы точности аттестации образца независимо от процедуры его введения в тигель.

Таблица 2

Определение азота в ГСО СГ-14

По паспорту, мас. %	Определено на «МЕТАВАК-АК»			
	С автоматическим сбросом образца в тигель		С «ручным» внесением образца в тигель	
0,024 ± 0,001	0,023	0,026	0,025	0,024
	0,024	0,025	0,026	0,025
	0,026	0,025	0,025	0,024
	X = 0,025		X = 0,024	

АНАЛИЗ УГЛЕРОДА И СЕРЫ НА АНАЛИЗАТОРАХ «МЕТАВАК-CS» И «CS-800»

П.К.Спицын, В.В.Стрелков*, В.И.Карелин*, Н.Е.Гребнева,
Л.Ф.Федотова, А.Н.Рылов

ОАО «Уралредмет»

Верхняя Пышма Свердловской обл., Петрова, 59

urmet@vpcit.ru

*НПП «МЕТ*ВАК»

Ижевск, Барышникова, 53

Определение углерода до 2002 года проводили кулонометрическим методом на анализаторе АН-7560, определение серы – йодометрическим методом. Методы достаточно длительные и трудоемкие. Объекты анализа – лигатуры на основе тугоплавких металлов потребовали внедрения современных приборов, а именно, анализаторов одновременного определения углерода и серы «CS-800» фирмы ELTRA (Германия) и «МЕТАВАК-CS» производства НПП «МЕТ*ВАК» (г.Ижевск). Принцип метода на обоих приборах одинаков и состоит в сжигании пробы в токе кислорода с фиксированием аналитического сигнала на ИК-детекторах. Отличием является то, что в приборе «CS-800» используется индукционная печь, а в приборе «МЕТАВАК-CS» - печь термического нагрева.

В процессе сжигания кривые выгорания углерода и серы автоматически фиксируются на экране монитора персонального компьютера. Анализ этих кривых, их вид и время полного выгорания анализируемых элементов из всех материалов предприятия позволил нам наметить процедуру прохождения проб для определения С и S, а именно, лигатуры на основе тугоплавких элементов с содержанием углерода до 4-х процентов наиболее эффективно проводить с использованием анализатора «CS-800», пробы сырья для лигатур, ванадия металлического электроннолучевого переплава, заготовки для плавки ванадия, ванадий электролитический могут быть успешно проанализированы на анализаторе «МЕТАВАК-CS». Последний прибор может быть использован и для анализа лигатур с тугоплавкими элементами, однако требуется отработать методические подходы в части подбора соответствующих плавней, соотношений между плавнем и пробой. Для ряда лигатур такие работы уже выполнены и их результаты показывают, что приборы вполне взаимозаменяемы. Последнее является важным в части осуществления непрерывности при серийных анализах выпускаемой продукции.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СМЕШАННЫХ ГЕЛЕЙ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ТИТАНА С ГИДРОХИНОНОМ

*В.В.Мацкевич, О.В.Корякова, Ю.Микушина, В.Г.Харчук, А.Б.Шишмаков,
Н.А.Журавлев**

Институт органического синтеза УрО РАН
620219, Екатеринбург, С.Ковалевской, 20
ir@ios.uran.ru

**Институт химии твердого тела УрО РАН
620219, Екатеринбург, Первомайская, 91*

Способность к самоорганизации - фундаментальное свойство высокодисперсных систем, в частности, гидрогелей диоксидов элементов. Это обусловлено высокой энергонасыщенностью, развитой поверхностью раздела между твердыми наночастицами и дисперсной фазой и стремлением к минимуму свободной энергии. Высокоорганизованный поверхностный слой гидрогелей и подвижная гидратная сетка, характерные для смешанных TiO_2 - SiO_2 гелей, создают уникальные условия для взаимодействия последних с реагентами и каталитически активными ионами.

Спектроскопическими методами, как наиболее информативными в области межмолекулярных взаимодействий, проведено исследование межчастичных взаимодействий в системе гидроксидов (ГХ) – смешанных гелей диоксидов кремния и титана (Г) при молярных соотношениях ГХ:Г = 1:(0,25÷6).

ИК спектры твердофазных образцов гелей TiO_2 - SiO_2 записывались на ИК Фурье спектрометре “SPECTRUM ONE” фирмы PERKIN ELMER в области $4000 - 450 \text{ см}^{-1}$ с использованием приставки диффузного отражения.

Обнаружено изменение частоты, формы, интенсивности и количества полос, характеризующих колебания как ароматического кольца, так и О-Н связей сорбированного субстрата. Характер этих изменений является следствием не только изменения соотношения $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в геле, но и соотношения ГХ:Г.

Выведены зависимости параметров ИК спектров от состава геля. Установлено, что эти параметры изменяются симбатно кинетическим параметрам окисления гидроксиарена O_2 и Cu^{2+} .

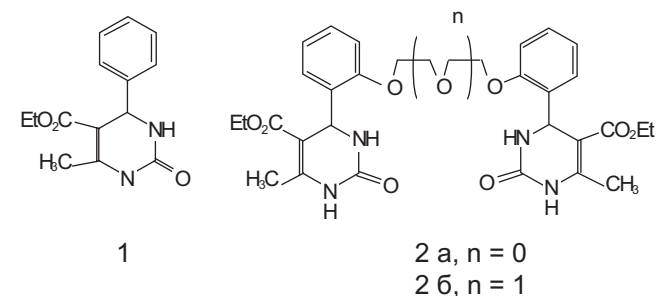
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 01-03-96521р).

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИГИДРОПИРИМИДИНОВЫХ ПОДАНДОВ

О.В.Корякова, О.В.Федорова, Н.Н.Некрасова, М.С.Жидовинова,
Г.Л.Русинов

Институт органического синтеза УрО РАН,
620219, Екатеринбург, С.Ковалевской, 20
ir@ios.uran.ru

Ранее нами были получены дигидропиримидиновые поданды **2 а,б** и показано, что они являются уникальными кальциевыми ионофорами.



Сопоставление ИК спектров подандов **2 а,б** и модельного соединения **1**, показало, что наличие и длина оксиэтиленового фрагмента влияет на характер внутри- и межмолекулярных водородных связей, а также на таутомерные превращения исследуемых соединений. Показано, что модельное соединение **1** и поданд с короткой цепочкой **2 а** существуют в лактамной таутомерной форме, т.к. спектральные признаки гидроксипиримидиновых таутомеров отсутствуют в их ИК спектрах. При удлинении оксиэтиленового спейсера и переходе к соединению **2 б** в ИК спектрах появляются четкие спектральные признаки гидроксипиримидиновой таутомерной формы: интенсивная полоса 1558 см^{-1} ($\text{C}=\text{N}$) и широкое поглощение в области $3500\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ (группа OH , участвующая в сильном водородном связывании). Стабилизацию гидроксипиримидинового таутомера для соединения **2 б** можно объяснить параллельным расположением дигидропиримидиновых колец, которое создает условия для реализации сильной ВМБС между водородом гидроксильной группы и карбонилем сложноефирного фрагмента. В пользу этого заключения свидетельствует наличие единственной полосы поглощения $\text{C}=\text{O}$ группы, смещенной на 80 см^{-1} в низкочастотную

область в сравнении с модельным соединением **1** (1725 см^{-1}).

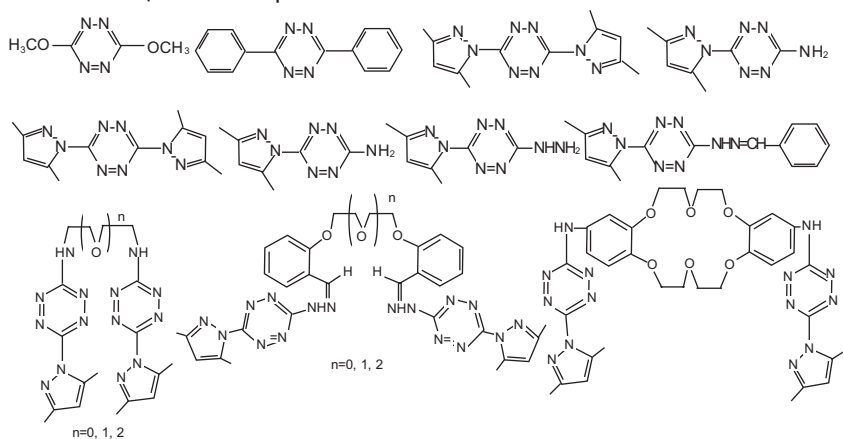
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 02-03-32332а).

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАЗИНОВ

О.В.Корякова, О.В.Федорова, И.Г.Овчиникова, Г.Л.Русинов
Институт органического синтеза УрО РАН
620219, Екатеринбург, С.Ковалевской, 20
ir@ios.uran.ru

Производные тетразина в последнее время активно исследуются как биологически активные соединения, некоторые комплексы этих соединений с переходными металлами имеют супрамолекулярную структуру и обладают интересными технологическими свойствами. При изучении этих объектов ценную информацию может дать ИК спектроскопия, однако литературные данные по ИК спектрам производных тетразина крайне скудны, а иногда противоречивы.

В настоящей работе проведен детальный анализ ИК спектров большого массива как симметричных, так и несимметричных замещенных тетразина:



Выявлены характеристичные полосы поглощения тетразинового кольца. К его валентным колебаниям отнесены полосы по-

глощения $1276, 1080, 1050\text{ см}^{-1}$, к дышащим – 970 и 942 см^{-1} , к деформационным – $758, 560$ и 472 см^{-1} . Для диметилпиразольной группы, присутствующей в большинстве соединений исследованного ряда, характерны полосы поглощения валентных ($1565, 1340, 1470$ и 1410 см^{-1}), а также дышащих колебаний (1155 см^{-1}) пиразольного цикла. Полученные результаты используются для исследования координационных соединений замещенных тетразинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 02-03-32332а).

ИК СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В КСЕНОНЕ

М.Ф.Ахметов, В.М.Голик, В.М.Попков
Уральский электрохимический комбинат
624130, Новоуральск Свердловской обл., Дзержинского, 2

В связи с изготовлением особо чистого ксенона обогащенного изотопом 136 разработана ИК-спектрометрическая методика определения содержания воды.

Существующие методы анализа влажности (кулонометрический и конденсационный) требуют большого расхода аналита. Это значительно повышает стоимость анализа. Для снижения расхода ксенона предложено анализ влажности проводить ИК-спектрометрическим методом.

Определение влажности основано на селективном поглощении ИК-излучения молекулами воды. Для проведения анализа был использован ИК-фурье-спектрометр THERMO NICOLET "NEXUS" с максимальным разрешением $0,09\text{ см}^{-1}$ и высокочувствительным детектором МСТ. ИК-спектрометр был оснащен многоходовой газовой кюветой с длиной оптического пути 10 м . Для предотвращения сорбции воды, кювета была нагрета до 150°C . Для снижения содержания воды внутри спектрометра, проводили продувку осушенным азотом. Измерения проводили при следующих условиях: разрешение – $0,25\text{ см}^{-1}$, функция аподизации – Happ Hensel, линейная скорость подвижного зеркала интерферометра – $3,16\text{ см/с}$, число сканирований – 64. ИК-спектр регистрировали в области от 650 до 4000 см^{-1} . Для определения содержания воды использовали диапазон от 1700 до

1900 см⁻¹. В качестве фонового использовали спектр вакуумированной кюветы.

Для градуировки применяли смеси с известным содержанием воды. Для приготовления смесей использовали воздух, насыщенный водой и особочистый ксенон. Для установления метрологической характеристики ИК-спектрометрического метода определения воды в ксеноне использовали инертный газ (азот, аргон) с известным содержанием воды. Значение влажности эталонного газа определяли с помощью кулонометрического гигрометра БАЙКАЛ – 5Ц исп. 3.

Диапазон измерения воды в ксеноне составил 1 – 150 ppm, случайная погрешность не превышает 10 % отн. Для измерения в двух параллелях требуется 20 г (3,6 дм³) ксенона, потери не превышают 1 г. Присутствие не поглощающих ИК-излучения примесей (инертные газы, N₂, O₂ и т.д.), органических примесей на уровне 100 ppm не мешают определению. При описанных условиях, одновременно можно проводить определение CO, CO₂, CF₄ и некоторых других органических примесей с пределом обнаружения менее 1 ppm.

ИК-СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ АДСОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ НА ПОРОШКООБРАЗНЫХ ГАЛОГЕНИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В.А.Кочедыков

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620219, Екатеринбург, С.Ковалевской, 22
head@ihite.uran.ru*

Известно, что практически все галогениды щелочных металлов хорошо адсорбируют атмосферную влагу. Некоторые из них (например, фторид калия) на воздухе вообще гидролизуются. Количество адсорбированной воды зависит от влажности воздуха и от удельной поверхности порошков. Это свойство необходимо учитывать, особенно, при приготовлении из них таблеток, используемых в качестве матриц при регистрации ИК-спектров.

Полосы поглощения адсорбированной из воздуха воды приведены на примере фторида, хлорида, бромиды и йодида калия. Навески реактивов (порядка 600 мг) марок “хч” и “осч” размельчали на вибромельнице и прессовали в таблетки на гид-

равлическом прессе с усилием 250 кгс/см². Спектр фторида калия получен в вазелиновом масле.

Максимумы полос поглощения валентного колебания группы О-Н имеют следующие значения: KF-3300; KCl-3416; KBr-3436; KI-3446 см⁻¹. Такое закономерное смещение максимумов полос поглощения в низкочастотную область при переходе от йодида к фториду калия, на наш взгляд, связано с усилением водородной связи Х-Н, (где Х = F, Cl, Br, I) [1]. У галогенидов лития, натрия и цезия проявляется та же тенденция.

Литература:

1. Пиментел Дж., Мак-Клеллин О. Водородная связь // М.: Мир, 1964. 462 с.

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ И ЭНЕРГЕТИКА КОМПЛЕКСОВ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ ТОЛУИДИНОВ С ПРОТОНОАКЦЕПТОРАМИ

А.В.Морев

*Тюменский государственный университет, физический факультет
625003, Тюмень, Семакова, 10
amorev@e-mail.ru*

Образование Н-связи вызывает изменение целого ряда физических и химических свойств, а также геометрических параметров соединений. Изменение внешних условий приводит к изменению спектральных характеристик полос поглощения в колебательных спектрах молекул. ИК-спектроскопия является одним из перспективных и информативных методов исследования термодинамики процесса комплексообразования водородных связей.

В температурном интервале 285-335 К изучено влияние температуры на спектральные характеристики полос поглощения $\nu(\text{NH})$ мономерных молекул толуидинов в CCl₄. Показано, что с повышением температуры на полосах поглощения валентных колебаний аминогруппы наблюдается смещение максимумов полос в высокочастотную область спектра, увеличение полуширины и уменьшение их интегральной интенсивности.

Исследована температурная зависимость спектральных характеристик полос поглощения $\nu(\text{NH})$ комплексов с водородной связью состава 1:1 толуидинов с различными протоноак-

цепторами. Анализ температурной зависимости спектральных характеристик полос поглощения $\nu(\text{NH})$ исследуемых аминов показывает, что качественные эффекты, наблюдаемые на полосах поглощения с Н-связью комплексов аналогичны тем, которые наблюдались на полосах поглощения свободных молекул. Однако величина эффектов в комплексах с водородной связью оказывается на порядок больше, чем на полосах поглощения несвязанных молекул в CCl_4 .

Проведен анализ "правила интенсивностей" $-\Delta H = \alpha \cdot \Delta V^{1/2}$, связывающего энтальпию комплексообразования $-\Delta H$ с приращением корня квадратного из интегральной интенсивности при переходе от свободных молекул к связанным. Установлено, что для толуидинов коэффициент пропорциональности α не является универсальным и зависит от индивидуальных свойств молекул - доноров протона.

Количественно исследована энергетическая неэквивалентность связей NH аминогруппы исследуемых анилинов в комплексах различного состава. Показано, что в комплексах состава 1:1 водородная связь оказывается более прочной, чем в комплексах 1:2.

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ В РАСПЛАВЛЕННОМ И ТВЕРДОМ СОСТОЯНИЯХ

Е.Ю.Яковлев, В.А.Кочедыков

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620219, Екатеринбург, С.Ковалевской, 22
head@ihite.uran.ru

Расплавленные щёлочи (гидроксидные расплавы) находят широкое применение в различных областях металлургии. Расплавы щелочей являются высокотемпературными жидкостями состоящими из ионов и ионно-ассоциированных групп. Их структурные свойства изучены значительно хуже свойств других ионных жидкостей, например, галогенидов щелочных металлов. Это обусловлено значительными трудностями, встречающимися при работе с расплавами агрессивных щелочей.

В литературе имеется незначительное количество публикаций по исследованию структуры расплавленных щелочей методами колебательной спектроскопии. Нами, методом инфракрас-

ной спектроскопии поглощения, не только зафиксированы полосы поглощения расплавленного гидроксида натрия, но и прослежено их изменение при переходе от жидкого к твердому состоянию. Регистрация спектров проводилась на спектрофотометре Specord M80. Расплав удерживался силами поверхностного натяжения между двумя пластинками из оптически прозрачного хлорида натрия, которые помещались в специальную высокотемпературную, водоохлаждаемую камеру с контролируемой газовой атмосферой. При температуре 400°C наблюдается широкая асимметричная полоса поглощения с максимумом при 3592 см^{-1} . С понижением температуры ширина полосы уменьшается и происходит монотонное смещение её максимума в коротковолновую область вплоть до температуры затвердевания. В твердом состоянии интенсивность полосы существенно увеличивается и происходит её расщепление на две с максимумами при 3636 см^{-1} и 3616 см^{-1} . Первую полосу можно отнести к колебанию связи О-Н в индивидуальном гидроксида натрия [1], а вторая, по-видимому, обусловлена образованием связи между атомами водорода и хлора [2].

Литература:

1. Busing William R. Infrared spectra and structure of NaOH and NaOD // J. Chem. Phys., 1955. V.23, № 5, P.933-936.
2. Пиментел Дж., Мак-Келлин О. Водородная связь // М.: Мир, 1964. 462 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТРИХЛОРИДА ЗОЛОТА С ХЛОРИДАМИ ОДНО- И ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ КР-СПЕКТРОСКОПИИ

А.Б.Салюлев, Э.Г.Вовкотруб, В.Н.Стрекаловский

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620219, Екатеринбург, С.Ковалевской, 22
Vstrek@ihite.uran.ru

В данном сообщении на примере синтеза комплексных соединений Au (III) нетрадиционным способом показана эффективность применения КР-спектроскопии в химико-технологических исследованиях.

В результате многолетних исследований [1, 2] накоплен обширный материал по комплексным соединениям золота (III).

Обычно соединения типа $M[AuCl_4] \cdot nH_2O$ и $M'[AuCl_4] \cdot nH_2O$, где M - щелочной, а M' - щелочно-земельный или двухвалентный переходный металл, осаждают из водных солянокислых растворов. Лишь немногие из этих комплексов - $M[AuCl_4]$ с $M = Cs, Rb, K, Na, Ag$ и Tl удалось выделить в виде безводных солей, путем обезвоживания соответствующих гидратов. Нами опробован способ синтеза комплексных хлоридов $Au(III)$, принципиально отличающийся от традиционного, поскольку комплексы получали в отсутствии воды.

Для этого порошки хлоридов одно- и двухвалентных металлов выдерживали при температуре 318-325 °C в течение 7-30 часов в среде расплавленного $AuCl_3$ в запаянных кварцевых ампулах. Поскольку трихлорид золота может терять хлор при нагревании, в ампулах создавали высокое давление Cl_2 (30 - 50 атм.). Затем ампулы медленно, в течение 6-8 часов охлаждали до комнатной температуры.

Для идентификации синтезированных комплексов использовали метод лазерной КР-микроспектрометрии (Раман микроскоп-спектрометр "Renishaw 1000", Ar^+ - лазер, $\lambda=514,5$ нм).

Поэтапный (после проведения различных реакционных воздействий) контроль вещественного состава солевых плавленых, находящихся непосредственно в запаянных реакционных ампулах с жидким хлором, под давлением до 10 атм, проводили под микроскопом спектрометра. При этом было гарантировано исключено попадание воды на образцы. После обнаружения по описанной методике химического взаимодействия солевых реагентов ампулы вскрывали. Частицы анализируемого вещества в сухом боксе в атмосфере азота помещали в герметичные стеклянные микрокюветы и снова исследовали под микроскопом спектрометра. В этом случае появлялась возможность использовать объектив микроскопа с большим увеличением ($\times 50$) по сравнению с применявшимся при съемке спектров КР через стенки кварцевой ампулы ($\times 20$), что позволяло более отчетливо выявить отдельные слабые линии в спектрах образцов. Спектры КР регистрировали в диапазоне от 100 до 4000 cm^{-1} для контрольного подтверждения отсутствия в образцах побочных кислородсодержащих примесей.

Разработанным способом были синтезированы все известные безводные комплексные соединения хлорида золота (III), перечень которых мы уже давали, и получен ряд новых: $Li[AuCl_4]$ и $M'[AuCl_4]_2$ с $M' = Ba, Sr, Ca, Mg, Pb, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$. Химическое взаимодействие $AuCl_3$ с хлоридами одно- и двухвалентных металлов сопровождается изменением окраски от темно-крас-

ной ($AuCl_3$) до желтой ($[AuCl_4]^-$). Как и в известных соединениях, все они содержат плоско-квадратные анионы $[AuCl_4]^-$ (D_{4h}), имеющие 7 типов нормальных колебаний, три из которых: $\nu_1(A_{1g})$, $\nu_2(B_{1g})$ и $\nu_3(B_{2g})$ активны в спектре КР. Их колебательные частоты лежат в интервалах 353-340, 327-318 и 195-177 cm^{-1} , соответственно, типичных для группировки $[AuCl_4]^-$ [2].

Таким образом, использование нетрадиционной препаративной методики в сочетании с современным структурочувствительным аналитическим методом, каковым является КР-спектроскопия, позволили расширить имевшиеся сведения по комплексным соединениям $Au(III)$.

Литература:

1. Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. System Nummer 62. Gold // Weinheim: Chemie, 1954. 964 S.
2. Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry. System Nummer 62. Gold // Berlin-Heidelberg-New York: Springer Verlag. Suppl. Vol. B 1. 1992. 348 p., Suppl. B 3. 1995. 400 p.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ В ОБРАЗЦЕ ВЫСУШЕННОЙ КАПЛИ МОЧИ

А.С.Проворов, Е.И.Прахин*, А.Г.Сизых, М.Ю.Реушев, С.В.Бороздун*
Красноярский государственный университет, физический факультет
660041, Красноярск, пр.Свободный, 79
reuqe@lan.krasu.ru

*Красноярская государственная медицинская академия, кафедра
детских болезней лечебного факультета
660022, Красноярск, П.Железняк, 1

При различных заболеваниях, одним из наиболее распространенных методов клинического обследования является анализ мочи. Наличие в моче органических и неорганических компонентов, имеющих характерные спектры поглощения в инфракрасной (ИК) области электромагнитного спектра [1], позволяет исследовать данную биожидкость методами ИК – спектроскопии. В ряде работ был представлен метод приготовления образцов мочи способом «высохшей капли» по системе ЛИТОС [2]. Этот способ позволяет получить пространственную фрагментацию различных комплексов мочи, вследствие градиентного процес-

са ее самоорганизации при высыхании.

Целью настоящей работы явилось применение метода ИК – спектроскопии для исследования образцов мочи приготовленных способом «высохшей капли».

Исследование проводилось на образцах мочи четверых больных с различной патологией. Образцы капель мочи при высыхании приобретали градиентную структуру характерную для завершившегося процесса самоорганизации биожидкостей. Отчетливо различались аморфные краевые белковые зоны и центральные зоны насыщенные солями. Измерения спектров поглощения образцов проводились вблизи краевой белковой зоны и в центре высохшей капли с помощью ИК спектрометра Impact – 400 (Nicolet) с Фурье преобразованием.

Предварительная расшифровка спектров позволила определить наличие колебательных полос характерных для функциональных групп молекулярных соединений, присутствующих в моче. Наиболее интенсивно проявляются валентные и деформационные колебания мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и её производных. Отмечено смещение положения максимумов в спектрах поглощения мочевины полученных на образцах мочи разных больных. Величина сдвига составляет $10\text{--}20\text{ см}^{-1}$, что может иметь значение для дифференциации компонентов в смеси. Сравнительный анализ образцов показал на существенное отличие спектров поглощения измеренных вблизи краевой зоны и в центре высохшей капли. В краевой зоне спектры поглощения мочевины в диапазоне частот от 3500 см^{-1} до 3200 см^{-1} перекрываются широкими полосами поглощения высокомолекулярных белковых компонентов мочи, давая дополнительную информацию об их роли при различных заболеваниях. В центральной зоне образцов спектр мочевины более контрастен и позволяет обнаружить характерные полосы с максимумами в области 3440 см^{-1} , 3345 см^{-1} , 3261 см^{-1} , 1680 см^{-1} , 1605 см^{-1} , 1464 см^{-1} , 1155 см^{-1} , 1056 см^{-1} и 557 см^{-1} . Особый интерес представляет возможность определения методом ИК- спектроскопии наличия в образцах мочи больных соединений пенициллиновой группы. Расшифровка спектров поглощения в образцах мочи больных, получавших антибактериальную терапию, позволила уверенно регистрировать соединения пенициллиновой группы в области от 1000 см^{-1} до 800 см^{-1} . Исследование присутствия пенициллина в моче позволит в дальнейшем проводить анализ эффективности действия антибактериальных препаратов при различных воспалительных процессах.

По результатам работы можно сделать вывод о том, что при-

менение метода ИК – спектроскопии для исследования образцов мочи в виде высушенной капли позволяет существенно детализировать результаты биохимического анализа мочи. Полученные результаты позволяют повысить диагностическую значимость молекулярного анализа с целью выявления нарушений механизмов гомеостаза, что очень важно при разработке новых методов ранней диагностики и лечения различных заболеваний.

Литература:

1. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства / Методики, библиография. М.: Мир, 1976.
2. Кристаллографические методы исследования в медицине / Под ред. акад. РАМН, проф. В.Н.Шаболина. Сб. научн. трудов 1 Всероссийской научно- практической конференции. М.: МОНИКИ, 1997.

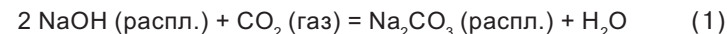
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСПЛАВЛЕННОГО ГИДРОКСИДА НАТРИЯ С CO_2 ВОЗДУХА МЕТОДОМ КР-СПЕКТРОСКОПИИ

И.Д.Закирьянова

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620219, Екатеринбург, С.Ковалевской, 22
head@ihte.uran.ru

В последнее время в металлургии и металлообработке все шире начинают применять расплавленные щелочи для получения и очистки щелочных металлов, травления черных и цветных металлов и т.д. Известно, что расплавленные щелочи на воздухе поглощают углекислый газ, образуя карбонаты. Это приводит к снижению удельной электропроводности электролита и замедляет скорость технологических процессов. В литературе отсутствуют сведения о кинетике взаимодействия расплавленных щелочей с CO_2 воздуха.

Кинетика реакции



была исследована методом отбора проб. Расплав NaOH выдерживали на воздухе в стационарных условиях, через определенные промежутки времени брали пробы и регистрировали

их спектр КР при комнатной температуре. Было обнаружено, что интенсивность колебательной полосы гидроксид-иона (3633 см^{-1}) уменьшается, а полосы карбонат-иона (1081 см^{-1}) возрастает по мере увеличения времени выдержки расплава на воздухе. По полученной нами ранее градуировочной кривой [1], были определены концентрации компонентов гидроксидно-карбонатных смесей для различных проб. Было установлено, что концентрация карбоната натрия возрастает линейно в зависимости от времени контакта расплава NaOH с CO_2 воздуха, что определяет нулевой порядок реакции (1). Скорость химической реакции постоянна и равна 0,6 мол. %/час.

Литература:

1. Закирьянова И.Д. Спектрометрическая оценка содержания гидроксида и карбоната натрия в гидроксидно-карбонатных смесях // Тез. докл. 4-го Российского семинара по компьютерному моделированию физико-химических свойств стекол и расплавов. Курган, октябрь 19-23. 1998. С.69-70.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОГО ОКИСЛЕНИЯ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА С ГУДРОНОМ МЕТОДОМ ИК–ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ

М.С.Козлов, О.В.Красникова, О.В.Корякова
Институт органического синтеза УрО РАН
620219, Екатеринбург, ГСП-147, С.Ковалевской, 20
cc@ios.uran.ru

Переход от ИК - спектроскопии пропускания к ИК-Фурье спектроскопии диффузного отражения (ДО) открывает новые возможности исследования каменноугольного пека. При этом упрощается подготовка проб к анализу, сокращается его продолжительность. Каменноугольный пек широко используется в производстве различных видов углеродных материалов, таких как пековый кокс, углеродные и графитовые электроды, С-С композитные материалы, углеродные волокна и др. Эффективным способом модификации свойств каменноугольного пека является его обработка воздухом при повышенных температурах. В результате протекания окислительных и термических реакций происходит полимеризация молекул пека, изменяются его пластические и коксообразующие свойства. Метод ДО ИК – Фурье

спектроскопии был использован для изучения процессов, происходящих в результате окисления каменноугольного пека и его смесей с гудроном, а также для характеристики природы и относительного количества, образующихся кислородсодержащих групп.

Было исследовано окисление расплавленных образцов на основе среднетемпературного пека и гудрона в тонком слое. Изучено влияние температуры и количества добавленного гудрона на процесс термоокисления. Полоса 1700 см^{-1} , соответствующая С=О группе, появляется в окисленном пеке при $t=150^\circ\text{C}$, а при окислении смесей пека с гудроном – при 200°C . Интенсивность полосы 1700 см^{-1} с дальнейшим ростом температуры постоянна и не зависит от доли гудрона в смеси. Относительная интенсивность полосы 1700 см^{-1} в окисленном пеке значительно меньше, чем в смесях, и не изменяется с течением времени. Относительная интенсивность полосы 1700 см^{-1} в смесях не зависит от процентного содержания в них гудрона.

Одновременно с появлением полосы 1700 см^{-1} в окисленных при 150°C образцах наблюдается увеличение отношения алифатического водорода к ароматическому $H_{\text{al}}/H_{\text{ar}}$ ($(2800-2925)/3050\text{ см}^{-1}$). С дальнейшим ростом температуры окисления до 225°C отношение $H_{\text{al}}/H_{\text{ar}}$ для смесей убывает, а для пека падает при 200°C .

Окисление смеси с содержанием гудрона 7,5 % идет быстрее, чем образца с 15 и 25 % гудрона и одного пека. Об этом свидетельствует появление полосы в области 1150 см^{-1} , которая соответствует фенокси- и эфирным связям.

Скорость уменьшения отношения интенсивностей полос $1440\text{ см}^{-1}/1375\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют распределению алифатических водородов между “ $-\text{CH}_2-$ + $-\text{CH}_3$ ” и “ $-\text{CH}_3$ ” структурами, соответственно, в ходе окисления не зависит от доли гудрона в окисляемой смеси. Относительная интенсивность полосы 745 см^{-1} (по отношению к области триплета $900-700\text{ см}^{-1}$), соответствующая 1,2-замещенным ароматическим кольцам, в ходе окисления убывает, что свидетельствует о реакциях конденсации. Эти процессы более интенсивнее протекают в интервале концентрации гудрона от 7,5 % до 15 %.

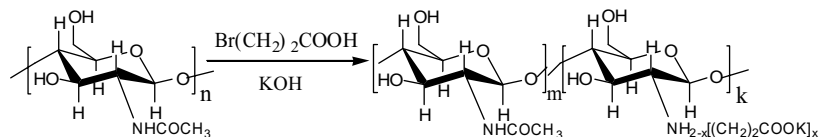
ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕПЕНИ КАРБОКСИЭТИЛИРОВАНИЯ ХИТИНА И ХИТОЗАНА С ПОМОЩЬЮ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДИФфуЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ

А.В.Пестов, О.В.Корякова, Ю.А.Скорик*, Ю.Г.Ятлук
Институт органического синтеза УрО РАН
620219, Екатеринбург, ГСП-147, С.Ковалевской, 20
eop@ios.uran.ru

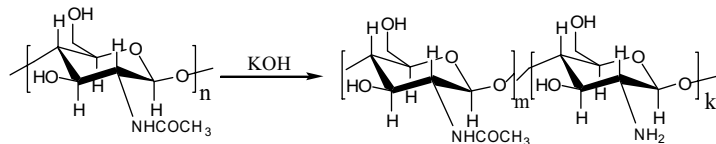
*Уральский государственный университет
620083, Екатеринбург, пр.Ленина, 51

Как известно, хитин и хитозан, являясь природными полимерами, имеют плохую растворимость в распространенных растворителях и растворяются в них лишь при определенных условиях. Это резко ограничивает их применение. Поэтому полимераналогичные превращения данных веществ направлены на модификацию их с помощью функциональных групп, обеспечивающих растворение в воде. В данной работе такой группой является карбоксиэтильная группа. Однако в силу плохой исходной растворимости данные превращения осложняются гетерогенными реакциями. Для частичного разрешения данной проблемы возможно применение ультразвука.

Карбоксиэтилирование хитина осуществлялось нами в присутствии едкого натра при действии ультразвука (45 кГц) и нагревании (100 °С), поэтому помимо реакции карбоксиалкилирования



имела место реакция гидролиза амидных групп



Соотношение между этими реакциями было установлено нами с помощью метода ИК-спектроскопии. Спектры записывались на спектрометре Spektrum One фирмы «Perkin Elmer» с использованием приставки диффузного отражения.

№	Условия	Растворитель	Интенсивность полос/интенсивность СН (2860см ⁻¹)	
			соль (соль/амид)	амид
10	ультразвук	ДМСО	1,48 (0,97)	1,52
12	ультразвук	H ₂ O	1,73 (1,08)	1,60
20	100 °С	ДМСО	2,60 (0,96)	2,72
22	100 °С	H ₂ O	1,36 (0,97)	1,40

Как видно из представленных данных соотношение реакций гидролиза и карбоксиэтилирования мало зависит от растворителя и наличия или отсутствия ультразвуковой обработки.

При карбоксиэтилировании хитозана (14% амидных групп) имели место те же реакции.

№	pH	Условия	Растворитель	Интенсивность полос/интенсивность СН (2860см ⁻¹)			
				кислота (кислота/амид)	соль (соль/амид)	амид	Σ**
11	-	ультразвук	ДМСО	0,75(0,83)	0,94(1,04)	0,90	1,87
13	14	ультразвук	H ₂ O	0,68(0,80)	1,25(1,47)	0,85	2,27
15	12*	ультразвук	H ₂ O	0,61(0,27)	2,40(1,08)	2,23	1,35
21	-	100°С	ДМСО	1,00(0,93)	1,10(1,02)	1,08	1,95
23	14	100°С	H ₂ O	1,06(0,93)	1,47(1,30)	1,13	2,23
24	12*	100°С	H ₂ O	0,54(0,84)	1,10(1,72)	0,64	2,56

* - вместо гидроксида натрия использовался карбонат.

** - отношение суммы отношений интенсивностей (кислота+соль)/амид.

Как видно из представленных данных, замена ДМСО на воду увеличивает степень карбоксиэтилирования, уменьшение pH в случае обработки ультразвуком уменьшает эту величину, в отсутствие ультразвука степень карбоксиэтилирования примерно та же.

Таким образом, показано, что карбоксиэтилирование 3-бромпропионовой кислотой протекает лучшим образом в воде при использовании гидроксида натрия. При этом использование ультразвука кардинально не изменяет ход реакции.

К ИДЕНТИФИКАЦИИ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Е.В.Дементьева, А.И.Матерн

Уральский государственный технический университет-УПИ, химико-технологический факультет
620002, Екатеринбург, Мира, 19

Традиционные методы контроля качества смазочных масел достаточно трудоемкий процесс, требующий определения 7 – 10 показателей (в зависимости от марки). Данные методы не всегда могут дать полную информацию о чистоте, степени отработанности, близости по химическому составу к эталонному маслу.

ИК-спектроскопия с Фурье преобразованием позволяет проводить экспресс-анализ качества, идентификацию, дает полное представление о химическом составе исследуемых нефтепродуктов.

Целью настоящей работы являлось создание электронной базы ИК-спектров масел различного назначения, взятых в качестве эталонов; исследование полученных ИК-спектров; выявление характерных признаков для каждой группы масел одинакового назначения, как основы для идентификации; возможность использования математических методов сравнения и идентификации.

Получены ИК-спектры 29 проб масел различного назначения (4 из которых являлись синтетическими) в диапазоне 4000 – 400 см⁻¹. Все спектры минеральных масел на большинстве участков длин волн сходны между собой, но при детальном рассмотрении различных групп масел обнаружены характеристичные длины волн, присущие только данной группе.

При сравнении полученных спектров исследована эффективность применения коэффициента корреляции для оценки степени подобия двух спектров. Вычисление коэффициентов осуществлялось с применением программы "Spectrum Search".

Проведено сравнение всех масел (моторные, промышленные, гидравлические и др.). Представлены интервалы разброса полученных коэффициентов корреляции.

Выводы:

- 1) Создана база ИК-спектров смазочных масел различных марок.
- 2) Выявлены характеристичные полосы поглощения масел.
- 3) Величины коэффициентов корреляции спектров дают информацию для решения вопросов идентификации.

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

В.А.Кочедыков, Э.Г.Вовкотруб

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620219, Екатеринбург, С.Ковалевской, 22
head@ihite.uran.ru

Фуллерены относятся к самоорганизующимся структурам и являются третьей формой углерода кроме известных графита и алмаза. Это замкнутые сферические или сфероидальные молекулы, состоящие из пяти- или шестиугольников. Они находят широкое применение не только в промышленности, но также в медицине и других областях. Достоинством колебательной спектроскопии (ИК и КР) является возможность качественной идентификации фуллеренов с целью их обнаружения в исследуемом объекте. Это относится и к сложным смесям соединений, содержащих молекулу фуллерена, то есть для обнаружения фуллерена при помощи данных методов не требуется предварительной обработки образца.

Нами, методами инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света, проведен анализ спектров фуллерена C₆₀. Инфракрасные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Specord M80, запрессовывая исследуемое вещество в таблетки из бромида калия. Спектры КР фуллерена C₆₀ регистрировали с маленьких частиц порядка 5-10 мкм на микроскопе-спектрометре U-1000 ("Renishaw", Англия) при возбуждении лазерным пучком $\lambda=514,5$ нм. Спектральное разрешение составляло 2 см⁻¹. Из 174 колебаний этой молекулы в спектре ИК четко проявляется лишь четыре при частотах 1429, 1183, 577 и 528 см⁻¹ и шириной, изменяющейся в диапазоне 3-10 см⁻¹. В спектрах КР зафиксировано лишь две полосы при 1593 и 1375 см⁻¹. ИК спектроскопия может быть также применена для количественного определения фуллерена C₆₀. Наиболее подходящими полосами поглощения для построения градуировочного графика являются длинноволновая полоса с максимумом при 528 см⁻¹ и коротковолновая при 1429 см⁻¹.

Авторы благодарят сотрудника ЦЗЛ Нижне-Тагильского металлургического комбината Кузеева А.А. за любезно предоставленный для исследований фуллерен.

О НЕКОТОРЫХ МЕТОДИЧЕСКИХ ПРИЕМАХ ВЕЩЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА МЕТОДОМ КР-СПЕКТРОСКОПИИ

Э.Г.Вовкотруб, В.Н.Стрекаловский, А.Б.Салюлев
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620219, Екатеринбург, С.Ковалевской, 22
Vstrek@ihte.uran.ru

На примере цикла работ по синтезу гексахлоростаннатов (IV) одно- и двухвалентных металлов рассмотрены некоторые методические приемы вещественного анализа реакционных продуктов.

Были использованы две новые препаративные методики:

1. В запаянных кварцевых ампулах или в приборах с двумя зонами нагрева расплав хлорида одно- или двухвалентного металла насыщали парами SnCl_4 под высоким давлением (до 100 атм), после чего расплав быстро замораживали;

2. Порошки пластов SnCl_2 с хлоридами одно- или двухвалентных металлов окисляли жидким хлором при комнатной температуре в запаянных кварцевых ампулах.

С учетом того, что отдельные реагенты и продукты взаимодействия являются легколетучими веществами, чувствительными к побочному воздействию кислорода и влаги атмосферы, устойчивыми только при особых условиях, а порошки солевых пластов представляют собой гетерогенные (в том числе на микроуровне) реакционные образцы, нами были отработаны следующие варианты аналитического контроля их вещественного состава:

1) Идентификация продуктов взаимодействия по 1-ой препаративной методике осуществлялась на базе микроанализатора "Microprobe MOLE" (Ar^+ - лазер мощностью до 600 мВт, $\lambda=514,5$ нм). Регистрацию спектров КР образцов солевых пластов, находящихся непосредственно в запаянных реакционных приборах, проводили в макрокамере спектрометра.

2) Локальный вещественный микроанализ гетерогенных образцов, полученных по 2-ой препаративной методике, проводили под микроскопами спектрометров "Microprobe MOLE" и "Renishaw-1000" (Ar^+ - лазер мощностью 0,5-20 мВт, $\lambda=514,5$ нм). При этом частицы анализируемого вещества помещали в герметичные стеклянные микроюветы. Дополнительно был опробован способ регистрации под микроскопами спектрометров спектров образцов, находящихся в запаянных реакционных кварцевых капиллярах.

Идентификацию продуктов реакций - гексахлоростаннатов (IV) щелочных, щелочноземельных и переходных металлов $\text{M}_2[\text{SnCl}_6]$ и $\text{M}'[\text{SnCl}_6]$ осуществляли по линиям фундаментальных колебаний $\nu_1 (\text{A}_{1g}) \sim 315$, $\nu_2 (\text{E}_g) \sim 245$ и $\nu_5 (\text{F}_{2g}) \sim 170 \text{ см}^{-1}$ октаэдрической группировки $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, входящей в их состав.

Применение новых препаративных методик и современного высокочувствительного метода аналитического контроля позволили синтезировать и идентифицировать ряд комплексных соединений Sn (IV): $\text{M}_2[\text{SnCl}_6]$ с $\text{M} = \text{Cs-Li}$, Ag и $\text{M}'[\text{SnCl}_6]$ с $\text{M}'(\text{II}) = \text{Ba-Mg}$, Cd , Mn , Co , Ni , многие из которых получены впервые.

На примере проведенных исследований анализируются преимущества и недостатки отдельных методических разновидностей проведения вещественного анализа гетерогенных реакционноспособных образцов методом КР-спектроскопии.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА В РЕАКТОРНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ГАЗОАНАЛИЗАТОРЕ «ELTRA» ОН 900

Г.В.Шिशалова, М.А.Кулакова, Д.В.Заморский
ФГУП «ГНЦ РФ НИИ атомных реакторов»
433510, Димитровград-10 Ульяновской обл.
fae@niiar.ru

Исследования твэлов водоохлаждаемых атомных реакторов показывают, что водород играет важную роль в образовании и развитии дефектов в их оболочках. Механизмы разрушения, связанные с образованием гидридов, известны, однако многие аспекты наводороживания и особенности поведения циркониевых сплавов, насыщенных водородом, исследованы недостаточно. Определение критических концентраций водорода, при которых начинается образование гидридных выделений в сплавах циркония, изучение зависимости этих концентраций от условий наводороживания, а также исследование проблемы выхода водорода из гидридных замедлителей в условиях облучения невозможно без чувствительных и точных методов количественного анализа водорода.

Для определения содержания водорода в металлах в НИИАР в течение многих лет используется метод спектрально-изотопного анализа. Внедрение компьютерной системы регистрации и математической обработки спектров позволило сократить

время проведения анализа и снизить погрешность измерения концентрации водорода. Однако для решения новых материаловедческих задач требуется привлечение новых методов анализа, с одной стороны, более экспрессных, точных и чувствительных, с другой стороны, с возможностью одновременного определения содержания и других газов.

Один из таких методов – метод восстановительного плавления в потоке газа-носителя – реализован в газоанализаторе «ELTRA» ОН 900, предназначенном для быстрого и точного определения водорода и кислорода в металлах и сплавах.

В докладе изложены и обсуждены некоторые особенности методических разработок, выполненных на газоанализаторе «ELTRA» ОН 900 с целью определения содержания водорода и кислорода в различных сплавах и гидридах циркония, гафния и титане. Приведены результаты определения содержания кислорода в образцах гафния и циркония. На примере количественного анализа водорода в гидридах циркония проведено сравнение данного метода с методом спектрально-изотопного уравновешивания, отмечена хорошая согласованность полученных результатов. Показано, что при исследовании циркониевых образцов на газоанализаторе снижается и погрешность измерения, причем наиболее существенно при определении низких концентраций. Разработана и метрологически аттестована методика определения содержания водорода в цирконии, титане и сплавах на их основе.

Существенным преимуществом данного метода является его экспрессность, что позволило провести комплекс работ по изучению влияния степени окисления на содержание водорода в циркониевых сплавах.

Достоинством газоанализатора «ELTRA» ОН 900, изготовленного по специальному заказу, является и то, что комплектация его выносным блоком с импульсной печью позволяет размещать этот блок в защитном боксе. Таким образом, появляется возможность для решения важной и специфической для НИИ атомных реакторов задачи исследования радиоактивных образцов.

ОСОБЕННОСТИ ДИАГНОСТИКИ ВОДОРОДА В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДИКИ ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ВКР-КАРС

Г.М.Михеев, Д.Г.Калужный, А.Ю.Попов
Институт прикладной механики УрО РАН
426000, Ижевск, М.Горького, 222
p-alex@udm.net

Проблема экспресс-диагностики водорода в газовых смесях и конденсированных средах в настоящее время является актуальной. В связи с этим, представляет интерес дальнейшее усовершенствование методики когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) с применением вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР) [1] для лазерной диагностики водорода в газовых смесях. Целью данной работы является исследование влияния давления буферного газа на сигнал ВКР-КАРС.

КАРС – это четырехфотонный параметрический процесс, при котором в среде, обладающей кубической нелинейной восприимчивостью $\chi^{(3)}$, в результате смешения двух лазерных пучков на частотах ω_p и ω_s генерируется когерентное направленное излучение на антистоксовой частоте $\omega_a = 2\omega_p - \omega_s$ [2]. При диагностике водорода методом ВКР-КАРС исследуемая среда зондируется бигармонической лазерной накачкой (БЛН) на частотах ω_p и ω_s , удовлетворяющей следующему условию приближенного резонанса

$$\omega_p - \omega_s \approx \Omega_p, \quad (1)$$

где Ω_p – частота колебательного перехода $Q_{01}(1)$ водорода, находящегося в газовой смеси, имеющей плотность ρ . Необходимая БЛН предварительно создается в ВКР-генераторе при фокусировке мощного лазерного излучения на частоте ω_p в кювету со сжатым водородом при давлении $P_g = 2-4$ атм [1] ($\omega_p - \omega_s = \Omega_g$, где Ω_g – частота комбинационного перехода $Q_{01}(1)$ водорода при давлении P_g). При этом интенсивность рассеянного излучения I_a на частоте ω_a определяется соотношением

$$I_a \sim |\chi^{(3)R} + \chi^{(3)NR}|^2 I_p^2 I_s, \quad (2)$$

где I_p , I_s – интенсивности излучения на частотах ω_p и ω_s соответственно; $\chi^{(3)R}$ – кубическая резонансная восприимчивость молекул исследуемого газа; $\chi^{(3)NR}$ – кубическая нерезонансная вос-

приимчивость, обусловленная электронным вкладом и связанная, главным образом, с участием в акте рассеяния молекул буферного газа; $\chi^{(3)NR} = n_{BG}\gamma_{nr}$; $\chi^{(3)R} = n_{H_2}\gamma_r$; γ_r, γ_{nr} - кубическая гиперполяризуемость молекул исследуемого и буферного газов соответственно; n_{H_2}, n_{BG} - плотность числа молекул для детектируемой примеси и буферного газа соответственно. Кубическая резонансная восприимчивость $\chi^{(3)R}$ определяется следующим выражением [2]

$$\chi^{(3)R} = \frac{1}{3} \cdot \Delta_n^3 \cdot \frac{2\pi n_{H_2} c^4}{h\Gamma\omega_s^4} \cdot \frac{d\sigma}{d\omega} \cdot \frac{\Gamma}{\Omega_p - (\omega_p - \omega_s) - i\Gamma}, \quad (3)$$

где Γ - полуширина линии комбинационно-активного перехода, определяемая на половинном уровне; Δ_n^3 - разность населенностей уровней; $d\sigma/d\omega$ - молекулярное сечение спонтанного комбинационного рассеяния света (СКР) на указанном переходе.

Из выражения (2) и (3) следует, что при $p \ll 1$ амага (случай разреженного буферного газа) нерезонансным вкладом $\chi^{(3)NR}$ можно пренебречь и регистрируемый сигнал $(I_a)^{1/2}$ зависит от концентрации водорода n_{H_2} линейно. Однако при регистрации малых концентраций водорода в среде буферного газа в области атмосферных давлений, когда вклад нерезонансной части $\chi^{(3)NR}$ существенен, зависимость $(I_a)^{1/2}$ от n_{H_2} может оказаться нелинейной. Нами теоретически и экспериментально показано, что в этом случае при фиксированном давлении буферного газа функция I_a от n_{H_2} в общем случае имеет параболический вид. Установлено, что при $\Omega_g - \Omega_p \leq 0$ зависимость $I_a(n_{H_2})$ является монотонно возрастающей функцией. Если $\Omega_g - \Omega_p > 0$, то с увеличением n_{H_2} интенсивность I_a сначала уменьшается, далее, после перехода точки минимума, монотонно возрастает. Известно, что частота комбинационного перехода молекулы водорода Ω_g возрастает с уменьшением давления газа. Поэтому при $p \ll 1$ амага для водорода, находящегося в любой газовой смеси справедливо соотношение $\Omega_g - \Omega_p \leq 0$. Однако при увеличении давления буферного газа разность $\Omega_g - \Omega_p$ может стать положительной. Для газовых смесей $BG-H_2$ (где $BG = \text{пропан, этан, аргон, двуокись углерода, кислород, азот, воздух}$) нами экспериментально найдены давления, при которых разность $\Omega_g - \Omega_p$ меняет свой знак. Эти и другие результаты, представленные в данной работе позволили нам определить некоторые спектроскопические параметры водорода, характеризующие его состояние в различных газовых смесях.

Литература:

1. Михеев Г.М., Могилева Т.Н. Квантовая электроника // 1996. Т.23 (10). С.943-946.
2. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света // М.: Наука, 1981.

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ДВОЙНЫХ ДЕКАВАНАДАТОВ СОСТАВОВ $M_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$ ($M = K, Rb, NH_4$) И $K_5NaV_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$

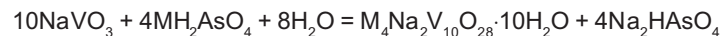
В.Н.Красильников, А.П.Штин, О.В.Корякова*, В.К.Слепухин**,
Д.Н.Макарова**

Институт химии твердого тела УрО РАН
620219, Екатеринбург, ГСП-149, Первомайская, 91

*Институт органического синтеза УрО РАН
620219, Екатеринбург, С.Ковалевской, 20

**Уральский государственный технический университет-УПИ,
физико-технический факультет
620002, Екатеринбург, Мира, 19

При подкислении раствора метаванадатов натрия и калия серной кислотой из него выпадают волокнистые оранжевые кристаллы плохо растворимого в воде двойного декаванадата состава $K_5NaV_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$ [1]. Если серную кислоту заменить на раствор $M_4H_2AsO_4$ ($M = K, Rb, NH_4$), то образуются хорошо растворимые в воде двойные декаванадаты $M_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$, из которых соединения калия и рубидия были синтезированы нами впервые, а соединение аммония получено ранее [2]. Синтез образцов проводили путем приготовления изомольных серий составов $(1-x)NaVO_3 - xMH_2AsO_4 - H_2O$ при $x = 0,2 - 0,8$ и общей концентрации $NaVO_3$ и MH_2AsO_4 в растворе 0,4 моль/л согласно реакции



Из данных ИК спектроскопического, рентгенофазового и микроскопического анализов следует, что синтезированные нами двойные декаванадаты ряда $M_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$ изоструктурны. Параметры элементарных ячеек кристаллической структуры $M_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$ имеют следующие значения: $a = 8,5925(2)$, $b = 10,3602(2)$, $c = 10,9852(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 69,230(2)$, $\beta = 87,123(2)$, $\gamma = 66,185(2)$;

$V = 831,6 \text{ \AA}$ (K); $a = 8,5747(3)$, $b = 11,4434(4)$, $c = 11,1208(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 68,685(3)$, $\beta = 87,056(4)$, $\gamma = 67,217(3)^\circ$, $V = 848,42 \text{ \AA}^3$ (Rb); $a = 8,501(2)$, $b = 10,426(2)$, $c = 11,282(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 68,46(3)$, $\beta = 87,30(3)$, $\gamma = 67,14(3)^\circ$, $V = 851,7 \text{ \AA}^3$ (NH_4); $Z = 1$, точечная группа симметрии $P1$.

ИК спектры декаванадатов снимали на ИК Фурье спектрометре Spectrum One в диапазоне частот $4000 - 370 \text{ см}^{-1}$. Образцы для съемки готовили в виде суспензий в вазелиновом масле. Как видно из табличных данных, ИК спектры $M_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$ незначительно отличаются друг от друга, что свидетельствует об их изоструктурности.

Волновые числа (см^{-1}) в ИК спектрах $K_5NaV_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$ (1) и $M_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$: 2 – M = K, 3 – Rb, 4 – NH_4

1	2	3	4	Отнесение
~3600 –	3602	3602	3570	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
3200	3571	3562	3491	$\nu_3(\text{NH}_4)$
-	3480	3480	3368	$\nu_1(\text{NH}_4)$
-	3336	3351	3187	
-	3190	3190	-	
1623	1637	1640	1670	$\nu_2(\text{NH}_4)$
-	1626	1627	1642	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
-	1601	1599	1628	
-	-	-	1600	
-	-	-	1446	$\nu_4(\text{NH}_4)$
-	-	-	1404	
973	986	984	984	$\nu(\text{V=O})$
962	956	956	956	
935	945	944	944	
-	935	939	930	
832	844	847	839	$\nu(\text{VOV})$
-	804	806	809	
754	750	747	747	
590	596	595	594	
551	526	528	527	$\nu(\text{V-O}^-)$
523	454	452	450	
458	418	419	420	$\delta(\text{V-O}^-)$
402	399	402	403	

Ион $V_{10}O_{28}^{6-}$ построен из десяти октаэдров VO_6 , связанных через атомы кислорода по общим ребрам в экваториальной плос-

кости. В каждом октаэдре имеется изолированная короткая связь порядка $1,59 - 1,620 \text{ \AA}$, длины мостиковых связей укладываются в интервал $1,810 - 2,46 \text{ \AA}$ [1]. Коротким изолированным связям в ИК спектрах отвечают очень интенсивные узкие полосы в области $986 - 930 \text{ см}^{-1}$, валентные колебания мостиковых групп V-O-V характеризуются весьма широкими полосами средней интенсивности в частотных интервалах $847 - 750$ и $596 - 526 \text{ см}^{-1}$. Валентным (ν) и деформационным (δ) колебаниям молекул воды отвечают полосы в областях $3602 - 3187 \text{ см}^{-1}$ и $1640 - 1599 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Расщепление частот на несколько компонент свидетельствует о неравноценности молекул воды в структуре $M_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$ и отличает их от $K_5NaV_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$, в ИК спектре которого деформационные колебания $\delta(\text{H}_2\text{O})$ характеризуется одиночной узкой полосой 1623 см^{-1} , а в области проявлений $\nu(\text{H}_2\text{O})$ наблюдается плохо разрешенная полоса с максимумом поглощения при 3307 см^{-1} . Колебаниям по кратным изолированным связям V-O отвечают три очень интенсивных полос с разрешениями при 973 , 962 и 935 см^{-1} .

Литература:

- Ивакин А.А., Фотиев А.А. Химия пятивалентного ванадия в водных растворах / Труды института химии УНЦ АН СССР. Свердловск. 1971. Вып. 24. 191 с.
- Fratzky D. et al. // Acta Cryst. C: Cryst. Struct. Commun. 2000. V.56. № 7. P.740.

ПЕРИОДИЧНОСТЬ В СПЕКТРАХ КРС ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ЗАМЕЧАНИЕ К ИХ ИДЕНТИФИКАЦИИ ДЛЯ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА ЭТИМ МЕТОДОМ

В.Н.Стрекаловский, Э.Г.Вовкотруб, Б.Д.Антонов, С.И.Платонов
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620219, Екатеринбург, С.Ковалевской, 22
Vstrek@ihite.uran.ru

Недавно [1], было предложено определение фазового анализа как разновидности молекулярного, объектами которого являются твердые неорганические соединения и их смеси. В связи с этим определенный интерес представляют полученные нами данные по спектроскопии КРС и рентгеновской дифрак-

тометрии полуторных оксидов редкоземельных элементов.

На рис. 1 приведены изменения интенсивности самых сильных линий спектров КРС Ln_2O_3 в зависимости от атомного номера лантанида. Полученная общая закономерность соответствует фундаментальному закону Д.И. Менделеева, что свойства элементов находятся в периодической зависимости от заряда их атомных ядер. В частности, четко фиксируется эффект “гадолинивого излома” и наличие в редкоземельном ряду определенных “узловых” точек, где максимально вероятно изменение состава, структуры, типа фазовых диаграмм и некоторых других параметров (тетрад-эффект [2]).

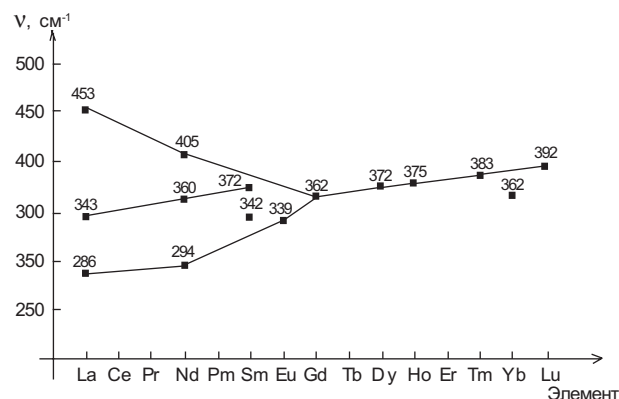


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий спектров КРС от порядкового номера лантанида

В нашем случае можно выделить следующие характерные интервалы:

- область существования А - оксидов La_2O_3 и Nd_2O_3 , с гексагональной решеткой и точечной группой D_{3d} ;
- прямолинейную зависимость интенсивности в ряду от гадолиния до лутеция (оксидов С-типа, пр. группа Ia_3) с заметными отклонениями от общего хода прямой для оксидов самария, европия, а также иттербия;
- естественно, что параметры четырехвалентных элементов (церия, празеодима и тербия) в эти рамки не укладываются.

При этом, если отклонения для Sm_2O_3 и Eu_2O_3 связаны с изменением конкретной структуры, то в случае с Yb_2O_3 изменения структурного типа не наблюдается. Эти факты отражены на рис.2 и проявляются в спектрах КРС.

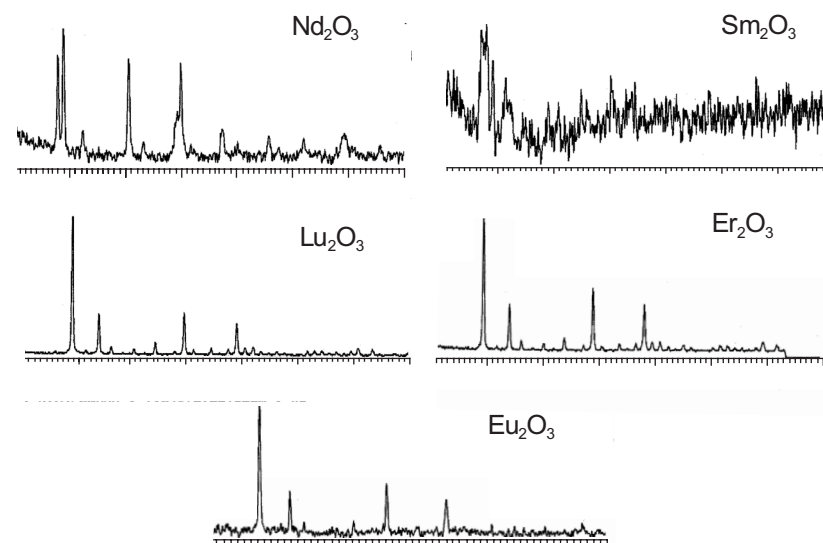


Рис. 2. Рентгенограммы исследованных полуторных оксидов лантанидов

Таким образом, с одной стороны, подтверждена периодичность в ряду С-оксидов лантанидов, проявляющаяся в параметрах спектроскопии КРС, с другой - показано, что эти параметры напрямую связаны с реальной структурой полуторных оксидов лантанидов. Последнее свидетельствует о том, что при разработке методик фазового анализа методами колебательной спектроскопии необходима тщательная проверка структурных характеристик исходных и конечных продуктов синтеза.

Литература:

1. Малахов В.В. Фазовый анализ и его методы // ЖАХ, 1997. Т.52, № 8. С.790-797.
2. Киселев Ю.М. Актуальные аспекты проблемы стабилизации состояний окисления // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. 1998. Т.39, № 1. С.3-19.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ НОВОГО АРСЕНАТА СОСТАВА $\text{Cs}_2\text{VO}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

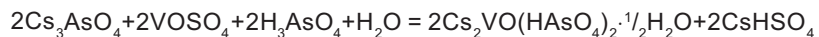
В.Н.Красильников, А.П.Штин, О.В.Корякова*, В.К.Слепухин**,
Д.Н.Макарова**

Институт химии твердого тела УрО РАН
620219, Екатеринбург, ГСП-149, Первомайская, 91

*Институт органического синтеза УрО РАН
620219, Екатеринбург, С.Ковалевской, 20

**Уральский государственный технический университет-УПИ,
физико-технический факультет
620002, Екатеринбург, Мира, 19

Упариванием раствора $\text{Cs}_3\text{AsO}_4 - \text{VOSO}_4 - \text{H}_3\text{AsO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при $50 - 80^\circ\text{C}$ и $\text{pH} \sim 2,5$ нами было выделено новое соединение состава $\text{Cs}_2\text{VO}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. Вследствие дегидратации в инертной среде при 400°C $\text{Cs}_2\text{VO}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ превращается в $\text{Cs}_2\text{VOAs}_2\text{O}_7$. На воздухе при $T > 430^\circ\text{C}$ $\text{Cs}_2\text{VOAs}_2\text{O}_7$ плавится, поглощая кислород. В инертной среде $\text{Cs}_2\text{VOAs}_2\text{O}_7$ плавится без разложения при температуре около 600°C . Образование $\text{Cs}_2\text{VO}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ в растворе может быть представлено следующей реакцией:



Порошок $\text{Cs}_2\text{VO}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ имеет голубую окраску, под микроскопом наблюдаются кристаллы в виде квадратных или прямоугольных пластинок с показателями преломления: $n_g = 1,690$ (светло-голубой), $n_p = 1,644$ (бесцветный). Основные межплоскостные расстояния ($d, \text{\AA}$) $\text{Cs}_2\text{VO}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$: 6,3091 (9), 3,3652 (17), 3,1758 (100), 3,1405 (27), 2,0435 (8), 1,5987 (9), 1,5884 (8).

В ИК спектре $\text{Cs}_2\text{VO}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ присутствует широкая полоса средней интенсивности с максимумом поглощения при 1621 см^{-1} , подтверждающая наличие в структуре данного соединения воды в молекулярном виде [1]. В области частот валентных колебаний молекул воды и ОН-групп иона HAsO_4 наблюдается широкая полоса с разрешениями при 3596, 3542, 3226 см^{-1} . Довольно широкая полоса средней интенсивности при 1275 см^{-1} может быть отнесена к деформационным колебаниям ОН-групп иона HAsO_4 [1]. Колебаниям кратных связей V-O отвечает узкая интенсивная полоса при 965 см^{-1} , аналогичная полоса наблюдается и в спектре комбинационного рассеяния. Колебания группы AsO_3 иона HAsO_4 характеризуются интенсивным поглощением в области $946 - 751$ и $542 - 467 \text{ см}^{-1}$, наблюдаемым как в

ИК, так и КР спектре $\text{Cs}_2\text{VO}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. Деформационным колебаниям решетки в спектре КР отвечают аномалии с максимумами проявлений при 325, 281, 235, 204 и 180 см^{-1} .

Литература:

1. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1966. 411 с.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ МОНИТОРИНГА ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

И.И.Занозина, О.Е.Шабалина, И.Ю.Занозин, М.В.Бабинцева,
Н.В.Полищук

ОАО «Средневолжский научно-исследовательский институт
по нефтепереработке»
446200, Новокуйбышевск
svniinp@yukos.ru

В связи с устойчивой тенденцией мирового рынка к повышению экологичности моторных топлив, максимальному снижению токсичности продуктов его сгорания, приоритетной задачей отечественных НПЗ является внедрение технологий, обеспечивающих деароматизацию и обессеривание нефтяных фракций, на основе которых производят товарные дизельные топлива (ДТ). Достаточный опыт работы ОАО СвНИИ НП подтверждает преимущества спектральных методов при организации мониторинга сырьевых фракций, гидрогенизаторов и товарных ДТ, причем при комплектации необходимого лабораторного оборудования предпочтение можно отдать отечественным приборам.

Методика выполнения измерения массовой доли серы в нефти и нефтепродуктах поставлена на рентгеновском спектрометре «Спектроскан-МАКС-FE». Диапазон измерения массовой доли серы указанного спектрометра от 0,002 до 5,0 %, однако, при необходимости выполнения серийных анализов на уровне содержания серы менее 20 ppm разработчики рентгеновского спектрометра гарантируют возможность проведения соответствующей градуировки с доведением значения минимально определяемой концентрации до 2 ppm.

Определение содержания АУ в средних дистиллятах традиционно выполняется методом высокоэффективной жидкостной

хроматографии (ВЭЖХ). Указанный метод устанавливает процедуру определения содержания моноароматических (МАУ), диароматических (ДАУ) и триароматических (ТАУ) углеводородов в дизельных топливах и нефтяных дистиллятах, выкипающих в диапазоне температур 150-400 °С. Общее содержание АУ вычисляется как сумма отдельных типов углеводородов. Реализация метода IP 391-95 возможна при наличии аппаратно-программного комплекса на базе жидкостного хроматографа высокого разрешения, стоимость которого более 60 тыс. долл. США. В тоже время большинство заводских лабораторий укомплектовано ИК- и УФ-спектрометрами, которые находят самое широкое применение в системе мониторинга нефтесырья и нефтяных фракций.

С использованием опыта анализа тяжелых нефтепродуктов по ИК-спектрам поглощения разработан спектрометрический метод определения содержания АУ в дизельных фракциях. Работа выполнялась на инфракрасном спектрометре ИнфраЛюм ФТ-02 (НПФ ЛЮМЭКС, г.Санкт-Петербург), диапазон определяемых концентраций 5-30 % мас., для экспресс-интерпретации спектров и получения количественных результатов разработана специальная математическая матрица в Microsoft Excel, позволяющая сократить время серийного анализа до 0,5 ч. Поскольку ИКС-метод дает общую информацию по содержанию в дизельном топливе АУ, что само по себе может характеризовать качество ДТ, дополнительно выполняется количественное определение конденсированных ароматических ядер (нафталиновых, фенантроновых, антраценовых) в УФ-области и, соответственно, по разности результатов двух методов находится содержание МАУ

$$C_{\text{МАУ}} = C_{\text{АУ}} - C_{\text{ДАУ}} - C_{\text{ТАУ}}$$

Точность и надежность методов определения содержания всех типов АУ были подтверждены результатами анализов искусственных смесей, имитирующих реальные объекты, которые готовились на основе ароматического концентрата и фракции парафино-нафтеновых углеводородов, полученных жидкостно-адсорбционным разделением типового дизельного топлива.

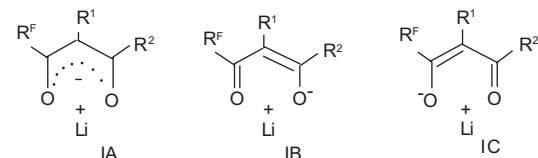
Результаты сопоставительных определений АУ по IP 391-95 и согласно разработанным ИК-, УФ-спектральным методам (значения отклонения от среднего результата не превышают 6,0 % отн.) подтверждают целесообразность использования спектральных методов и отечественных анализаторов в схеме мониторинга производства ДТ.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ R^F – СОДЕРЖАЩИХ ДИКЕТОНОВ И ИХ Li – ЕНОЛЯТОВ МЕТОДОМ ИК – СПЕКТРОСКОПИИ

Е.Ф.Хмара, О.В.Корякова, В.И.Филякова, Н.С.Карпенко, О.Г.Хомутов
Институт органического синтеза УрО РАН
620219, Екатеринбург, С.Ковалевской, 20
ir@ios.uran.ru

Li – еноляты R^F – содержащих β – дикетонов (Δ) являются ключевыми соединениями в синтезе ряда полифункциональных и гетероциклических соединений. Отмечены случаи как региоселективного, так и неселективного прохождения реакций Δ Li с моно- и бинуклеофилами.

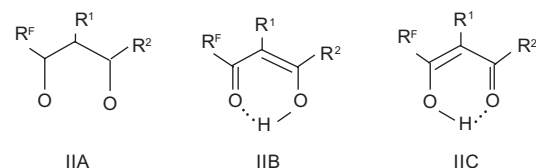
Теоретически Δ Li может существовать в трех формах



С целью установления строения Δ Li проведено сравнительное исследование строения R^F – содержащих β – дикетонов и их Li – енолятов методом ИК – спектроскопии. Спектры записывались на ИК-Фурье спектрометре «Spectrum One» фирмы Perkin-Elmer. Получены спектры β – дикетонов и их Li – енолятов с заместителями: R^F = CF₃, HCF₂; R² = CF₃, t-Bu, Ph; R¹ = CH; R¹+R²= (CH₂)₃, (CH₂)₄.

Наглядным примером данного исследования является сравнение строения 2-трифторацетилциклопентанона и его литиевой соли. В ИК – спектре 2-трифторацетилциклопентанона (рис. 1) имеются 4 полосы разной интенсивности, соответствующие валентным колебаниям C = O группы: 1790, 1729, 1690, 1637 см⁻¹.

Набор полос в целом описывает кето-енольное равновесие, характерное для данного класса соединений. В частности, применительно к изучаемому дикетону оно выглядит следующим образом



Полосы с частотами 1729 см^{-1} и 1790 см^{-1} соответствуют свободным карбонильным группам дикето – формы (IIA), её содержание мало, что отражается в интенсивности полос. При этом полоса с частотой 1790 см^{-1} относится к группе $\text{C}=\text{O}$, связанной с трифторметильным заместителем. Полосы с частотами 1637 см^{-1} и 1690 см^{-1} характеризуют $\text{C}=\text{O}$ группы IIB и IIC форм, соответственно. Низкие частоты полос поглощения обусловлены наличием внутримолекулярной водородной связи.

При переходе к соответствующему ΔLi происходит значительное изменение в рассматриваемой области спектра. В этом случае в спектре наблюдается одна интенсивная полоса с частотой 1647 см^{-1} . Данная полоса поглощения, по-видимому, соответствует колебаниям сопряженной системы связей $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$. По своему значению эта частота близка к частоте полосы колебаний $\text{C}=\text{O}$ группы IIC – формы β -дикетона.

Таким образом, можно предположить, что строение данной литиевой соли соответствует структуре IC.

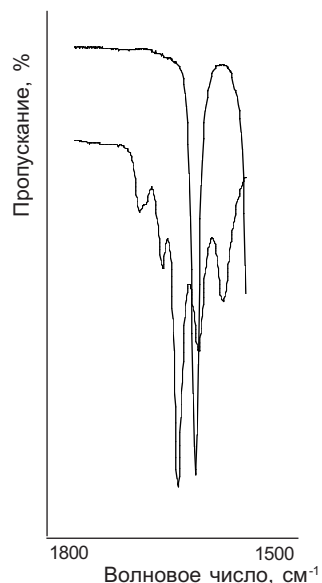


Рис.1. ИК-спектры:

1. 2-трифторацетилциклопентанона
2. литиевой соли

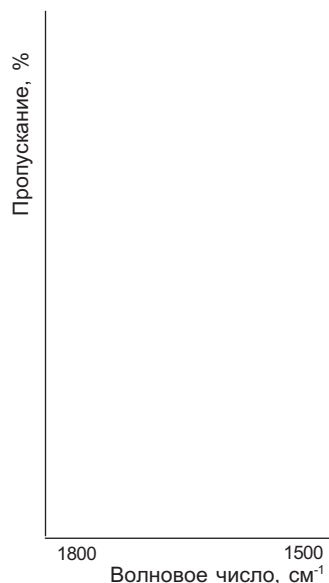


Рис.2. ИК-спектры:

1. 2-трифторацетилциклогексанона
2. литиевой соли

В случае замены цикlopентильного заместителя на циклогексильный (рис. 2) в ИК-спектрах происходит ряд изменений.

2-трифторциклогексанон существует в виде двух таутомерных форм: дикето-формы (IIA) и одной из енольных форм (IIB). Предполагается, что соответствующая литиевая соль существует в виде формы IB.

То, что приведенные фторалкилсодержащие литиевые соли имеют разную структуру по всей вероятности обусловлено различной напряженностью соответствующих карбоциклов.

Что касается литиевых солей линейных 1,3-дикетонов ($\text{R}^F = \text{R}^2 = \text{CF}_3$; $\text{R}^F = \text{R}^2 = \text{CH}_3$), то по-видимому они имеют строение соответствующее структуре IA. Это утверждение подтверждают данные спектров ЯМР (^1H , ^{19}F), в которых наблюдаются один набор сигналов.

Показано, что состояние образца (твердое, раствор) не влияет на состояние таутомерного равновесия фторалкилсодержащих 1,3-дикетенов, а также не изменяет енольную форму соответствующей литиевой соли.

Установлено, что литиевые соли 2-полифторацетилциклоалканонов устойчивы в растворах ДМСО и ТГФ. По крайней мере, в течение двух месяцев с ними не происходит никаких изменений, о чем свидетельствует полная идентичность полученных спектров.

Сделан вывод, что строение литиевых енолятов сходно со строением преимущественных енольных форм соответствующих дикетонов.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СМЕШАННЫХ ГЕЛЕЙ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ТИТАНА

В.В.Мацкевич, О.В.Корякова, Ю.Микушина, В.Г.Харчук, А.Б.Шишмаков,
Н.А.Журавлев*

Институт органического синтеза УрО РАН
620219, Екатеринбург, С.Ковалевской, 20
ir@ios.uran.ru

*Институт химии твердого тела УрО РАН
620219, Екатеринбург, Первомайская, 91

Получены гели диоксида титана и диоксида кремния и смешанные гели диоксидов титана и кремния. Проведено их исследование методами ИК и ПМР спектроскопии и термогравиметрии. Инфракрасные спектры записывались на ИК Фурье

спектрометре “SPECTRUM ONE” фирмы PERKIN ELMER в области 4000 – 370 см⁻¹. Твердофазные образцы гелей TiO₂ - SiO₂ готовились в виде суспензии в вазелиновом масле. Спектры ПМР записывались на спектрометре широких линий при частоте 85 MHz.

На основании изменений спектральных характеристик при увеличении содержания оксида титана в смешанных гелях показано, что исследуемые гели имеют фрагменты Si-O-Ti, Si-O-Si-O-Ti и Ti-O-Ti-O-Si, порядок чередования которых случайный. Получены зависимости частот колебаний этих фрагментов в от состава гелей. Методом ПМР установлены относительные содержания кислородноводородных группировок H₃O⁺, OH, H₂O. Выявлены их зависимости от состава гелей.

Установлено, что введение смешанных гелей диоксидов титана и кремния (IV) в сферу процесса окислительной трансформации гидроксиаренов оказывает существенное влияние на ход и параметры реакции, причем это влияние зависит от соотношения TiO₂/SiO₂ и характер имеет нелинейную зависимость.

Проведено сопоставление частот колебаний Si-O-Si, Ti-O-Ti и Si-O-Ti связей со скоростями окисления 2,3,5-триметил-1,4-гидрохинона кислородом и медью. На основании этих данных установлены места локализации кислорода и ионов Cu²⁺.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 01-03-96521р).

ЭКСТРАКЦИЯ ВАНАДИЯ (V) ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

*Л.Д.Курбатова, Д.И.Курбатов
Институт химии твердого тела УрО РАН
620219, Екатеринбург, Первомайская, 91*

Ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК) широко применяется для экстракции ниобия (V), тантала (V), титана (III) и ванадия (IV). Экстракция ванадия (V) в виде диоксокатиона обычно проходит с невысоким коэффициентом распределения, поэтому Д2ЭГФК для экстракции ванадия (V) не используется.

Ранее нами [1] было впервые показано, что Д2ЭГФК может количественно извлекать и ванадий (V) в виде декаванадат –

ионов. Исследования в этом направлении были продолжены. В данном сообщении приведены результаты по исследованию экстракции ванадия (V) из растворов серной кислоты.

Экстракцию проводили неразбавленной Д2ЭГФК при соотношении V_о : V_в = 1 : 1. Для исследования использовали инфракрасную и электронную спектроскопию. Анализ инфракрасных спектров экстрактов серной кислоты и ванадия (V) из растворов серной кислоты позволил сделать вывод о механизме экстракции ванадия (V) Д2ЭГФК.

Идентификация ионов, в виде которых Д2ЭГФК экстрагирует ванадий (V), проведена с помощью ИК и ЯМР ⁵¹V спектроскопии. Наличие в спектрах ЯМР ⁵¹V синглетного сигнала с химическим сдвигом - 626 m.g. (Δ1/2 = 4,7 кГц) и соответствующих полос в инфракрасных спектрах экстрактов ванадия (V) Д2ЭГФК указывает на существование в этих условиях ванадия (V) в виде димерного катиона оксованадия (V). Установлено, что в состав экстрагируемого комплекса ванадия (V) Д2ЭГФК также входят молекулы воды и сульфат – анионы. Образование смешанно-лигандных комплексов при экстракции ванадия (V) Д2ЭГФК подтверждено электронными спектрами экстрактов.

Таким образом проведенные исследования позволили сделать вывод о составе экстрагируемого комплекса и механизме экстракции ванадия (V) Д2ЭГФК из растворов серной кислоты.

Литература:

1. Курбатова Л.Д., Медведева Н.И., Кодеес М.И. // Журн. неорганической химии. 1997. Т.42, № 1. С.1927.

ЭКСТРАКЦИЯ ВАНАДИЯ(V) НЕЙТРАЛЬНЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

*Л.Д.Курбатова, Д.И.Курбатов
Институт химии твердого тела УрО РАН
620219, Екатеринбург, Первомайская, 91*

В настоящем сообщении приведены результаты изучения механизма экстракции ванадия (V) нейтральными экстрагентами - трибутилфосфатом (ТБФ) и спиртами - изододециловым (ИДС) и изопропиловым (ИПС). Зарегистрированы спектры комбинационного рассеивания (КР) света экстрактов ванадия (V) ТБФ, ИДС, ИПС и растворов ванадия (V) в концентриро-

ванной хлороводородной кислоте и хлоридсодержащих растворах. Сделан вывод о ионных формах ванадия (V), которые преобладают в растворах хлороводородной кислоты и хлоридсодержащих растворах. Установлена ионная форма, в виде которой ванадий (V) экстрагируется ТБФ и спиртами. Показано, что ионные формы ванадия(V) в экстрактах и водной фазе отличаются.

На основании исследования ИК спектров экстрактов ванадия (V) ТБФ и спиртами установлено, что экстракция ванадия (V) нейтральными экстрагентами во всех исследованных системах проходит по гидратно - сольватному механизму с образованием ассоциатов, в которых катионом является гидратированный и сольватированный ион оксония или диоксония, а анионом – тетрагидроксидный комплекс катиона оксованадия (V) $[\text{VOCl}_4^-]$. Показано, что при экстракции нейтральными экстрагентами из водно – солевых растворов в состав экстрагируемого комплекса входит ион диоксония [1]. В условиях дефицита молекул воды, что имеет место в концентрированных растворах хлороводородной кислоты, в состав экстрагируемого комплекса входит ион оксония [2]. Определены параметры экстракционного процесса – константа равновесия экстракции, константа распределения, константа устойчивости экстрагируемого ассоциата. Изучена устойчивость экстрагируемых ассоциатов ванадия (V) нейтральными экстрагентами в органической фазе.

Полученные данные позволяют рекомендовать режимы экстракции и реэкстракции ванадия (V) нейтральными экстрагентами.

Литература:

1. Курбатова Л.Д., Синицина Т.А // Журн. неорганической химии, 1994. Т. 39, № 2. С. 289.
2. Курбатова Л.Д., Синицина Т.А.// Журн. общей химии, 1993. Т.63, №8. С.1686

Хромато-масс-спектрометрия

ИССЛЕДОВАНИЕ N-, O- И S-ВИНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЗИНОВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С МАСС - СЕЛЕКТИВНЫМ ДЕТЕКТОРОМ

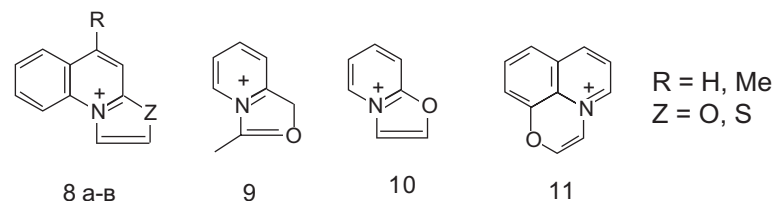
Д.Г.Ким, А.Б.Мелентьев*

Челябинский государственный университет, химический факультет
454021, Челябинск, Братьев Кашириных, 129

kim@csu.ru

*Челябинское областное бюро судебно-медицинской экспертизы
454076, Челябинск, медгородок
melentjev_a@mail.ru

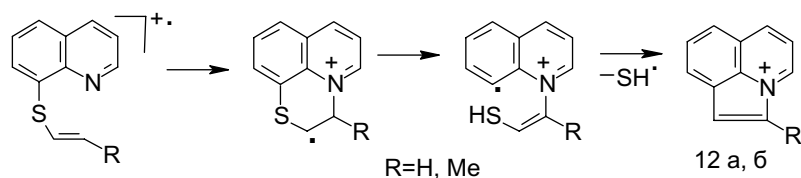
Методом газовой хроматографии с масс - селективным детектором исследованы: 2-винилтиохинолин (1 а), *цис*-2-стирилтиохинолин (1 б), 8-винилтиохинолин (2 а), *цис*- и *транс* 8-(1-пропенилтио)хинолины (2 б,в), *цис*-8-стирилтиохинолин (2 г), 2-винилоксихинолин (3), 8-винилоксихинолин (4), 2-винилоксиметилпиридин (5), 1-винил-2-пиридон (6), 1-винил-4-метил-2-хинолон (7). Все исследуемые соединения имеют пик молекулярного иона, при этом в соединениях 1, 3, 5, 6 и 7 самым интенсивным является пик $[\text{M}-1]^+$, соответствующий образованию катионов тиазоло[3,2-а]хинолиния (8 а), оксазоло[3,2-а]хинолиния (8 б), 3-метилоксазоло-1*H*-[3,4-а]пиридиния (9), оксазоло[3,2-а]пиридиния (11), 9-метилоксазоло[3,2-а]хинолиния (8 в).



В масс-спектре 8-винилоксихинолина самым интенсивным является пик $[\text{M}-28]^+$, а пик $[\text{M}-1]^+$ является более интенсивным, чем $[\text{M}]^+$, что обусловлено образованием катиона пиридо[1,2,3-*d,e*][1,4]бензоксазиния (11).

В масс-спектрах сульфидов 2 а наиболее интенсивным является пик, соответствующий выбросу SH-группы и образованию ароматического катиона пирроло[3,2,1-*i,j*]хинолиния (12 а,б). Фрагментация молекулярного иона в сульфиде 2 а проис-

ходит также с отщеплением винильной группы и винилтио- группы, а в сульфидах 2 б, в - с отщеплением метильной, пропенильной и пропенилтио- групп. В масс-спектрах стирилсульфидов 1 б и 2 г имеются пики соответствующие отщеплению меркапто-, стирил- и стирилтио- групп.



Масс-спектры изомеров 2, б и 2, в практически не отличаются, но вещества можно разделить хроматографически. Время удерживания транс- изомера меньше, чем цис- изомера.

Исследования проводились на газовом хроматографе HP-5890 серия II с масс - селективным детектором HP-5972 фирмы HEWLETT PACKARD.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

М.Г.Первова, В.Е.Кириченко, Д.Л.Чижов, А.С.Назаров*
Институт органического синтеза УрО РАН
620219, Екатеринбург, ГСП-147, С.Ковалевской, 20
scc@ios.uran.ru

*Федеральное государственное учреждение «Специализированная инспекция аналитического контроля по Уральскому региону»
620219, Екатеринбург, Мира, 23

Альдегиды и кетоны являются одними из приоритетных загрязнителей объектов окружающей среды, особенно атмосферного воздуха. В следовых количествах они присутствуют в водных источниках, а в питьевой воде появляются, главным образом, при дезинфекции хлорированием или озонированием. Альдегиды и кетоны обладают токсичностью, канцерогенной активностью, их содержание в воде нормируется.

Нами предложена методика определения альдегидов и кетонов в воде, сочетающая перевод в пентафторфенилгидразоны, одновременную экстракцию толуолом и последующий хро-

мато-масс-спектрометрический анализ. Изучены масс-спектры электронного удара пентафторфенилгидразонов альдегидов и кетонов. Во всех спектрах присутствуют молекулярные ионы M^+ с интенсивностью 20-70 %. Общими для спектров пентафторфенилгидразонов являются пики фторированных ионов, образующихся при распаде пентафторбензольного кольца $C_6F_5^+$; $C_5F_3^+$; $C_4F_4^+$; $C_3F_5^+$ при интенсивности 10-30 %. Максимальные интенсивности (70-100 %) имеют пики ионов $C_5F_5^+$ (m/z 155) и $C_6F_5NH^+$ (m/z 182). Характеристичными ионами также являются $C_6F_5NH-N^+$; $NH-N=CH^+$. Сравнение со спектрами 2,4-динитрофенилгидразонов показывает, что фрагментация проходит по одной схеме. Наличие в масс-спектрах фторированных ионов позволяет вести определение по селективным ионам, что повышает надежность идентификации и понижает пределы определения. Диапазон определяемых содержаний составил 0,5-500 мкг/л.

Таким образом, показана возможность определения альдегидов и кетонов в виде пентафторфенилгидразонов в объектах окружающей среды методом хромато-масс-спектрометрии.

ОЦЕНКА ЭМИССИИ ОПАСНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

В.В.Фурсов, Н.Л.Зехова, Л.А.Мошева, В.Т.Сандаков*
ФГУП Межотраслевой НИИ экологии топливно-энергетического комплекса
614007, Пермь, Н.Островского, 60
mniieko_chem@permonline.ru
*ОАО «Сильвинит»

618500, Соликамск Пермской обл., Мира, 14

Выполнена оценка возможной эмиссии опасных компонентов в окружающую природную среду как этап подготовки проекта по закладке выработанных шахтных пространств Верхнекамского месторождения калийных солей отработанными автомобильными покрышками. Исследования проведены на модельном материале, представлявшем собой механическую смесь из измельченной автопокрышки и горной солевой породы, отобранной в выработках калийных шахт и имевшей следующий компонентный состав: NaCl-87,00 %, KCl-1,58 %, $CaCl_2$ -1,69 %, $MgCl_2$ -0,21 %. В ходе эксперимента определено влияние на ин-

тенсивность газовыделения температуры, времени контакта фаз, соотношения компонентов модельного материала, наличия разрушающего агента – воды.

Качественный анализ компонентов паровозной смеси, образующейся над модельным материалом, выполняли методом хромато-масс-спектрометрии на хроматографе HP 5890 с масс-селективным детектором 5972. Детектирование осуществляли в режиме сканирования с последующей идентификацией зарегистрированных спектрограмм по электронной библиотеке. Условная количественная оценка интенсивности газовыделения проведена по соединениям, присутствующим в составе синтетических каучуков, хроматографические пики которых зарегистрированы на всех хроматограммах модельных смесей, содержащих автомобильную резину.

В результате исследований сделан вывод, что закладка выработанного шахтного пространства рудников ОАО «Сильвинит» отработанными автомобильными шинами не приведет к дополнительному загрязнению окружающей среды в местах их размещения. Усиленная эмиссия отдельных компонентов автопокрышек наблюдается только при искусственной интенсификации процесса: при высоких температурах, в водной среде и при соотношении резина: горная солевая порода более 1, что мало вероятно в условиях калийной шахты, при этом образования продуктов химических реакций не обнаружено.

СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАРКОТИЧЕСКИХ И СИЛЬНОДЕЙСТВУЮЩИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С МАСС – СЕЛЕКТИВНЫМ ДЕТЕКТОРОМ

А.Б.Мелентьев

*Челябинское областное бюро судебно-медицинской экспертизы
454076, Челябинск, медгородок
melentjev_a@mail.ru*

Разработана и опробована на экспертном материале методика одновременного обнаружения и идентификации большой группы наркотических и лекарственных веществ в биологической жидкости методом газовой хроматографии с масс – се-

лективным детектором. В систематический токсикологический анализ включены группы веществ, которые должны контролироваться при судебно-химическом исследовании, то есть вещества, вызывающие острую или хроническую интоксикацию и которыми возможно злоупотребление: барбитураты, антиконвульсанты, производные бензодиазепа, производные фенотиазина, антидепрессанты, стимуляторы центральной нервной системы, наркотические и ненаркотические анальгетики, антигистаминные препараты, β -блокаторы, нейролептики и некоторые другие препараты, а также метаболиты всех контролируемых веществ.

Методика систематического токсикологического анализа включает введение в пробу биожидкости внутреннего стандарта, кислотный гидролиз для разрушения конъюгатов анализируемых веществ, коррекцию pH среды для создания условий максимальной степени извлечения анализируемых веществ в органический растворитель, жидкость - жидкостную экстракцию и дериватизацию для получения летучих производных полярных наркотических, лекарственных веществ и их метаболитов, газохроматографический анализ с масс - спектральным детектированием на газовом хроматографе HP 5890 с масс-селективным детектором HP 5972 фирмы HEWLETT PACKARD и дальнейшую обработку хроматограмм для поиска пиков контролируемых соединений.

Основные особенности разработанной методики:

- для обнаружения и идентификации всех контролируемых веществ требуется анализ одной пробы мочи объемом 1 мл;
- за счет выбора оптимального интервала pH водной среды и смеси растворителей для экстракции в органическую фазу при экстракции переходит большая часть наркотических, лекарственных веществ и их метаболитов, имеющих как щелочные, так и кислотные свойства;
- пределы обнаружения большинства контролируемых соединений находятся на уровне 0,1-0,5 мкг/мл;
- в методике не используются дорогостоящие импортные реактивы и расходные материалы.

Высокая чувствительность и надежность анализа обеспечивается:

- системой контроля качества анализов (обязательный анализ контрольных образцов в серии анализируемых проб с автоматической идентификацией всех имеющихся в них контролируемых веществ);
- применением дублирующих систем обработки хроматограмм с деконволюцией (программа AMDIS) и целевого поиска

анализируемых соединений при помощи хроматограмм характеристических ионов;

- применением авторских хроматографических баз данных с индексами удерживания и авторской библиотеки масс спектров в формате NIST наряду со стандартными токсикологическими библиотеками

Идентификация в процессе анализа не только самих исходных наркотических и лекарственных веществ, но и их метаболитов позволила увеличить надежность обнаружения приема сильнодействующих средств и существенно увеличить время, в течение которого возможно обнаружение факта приема препаратов.

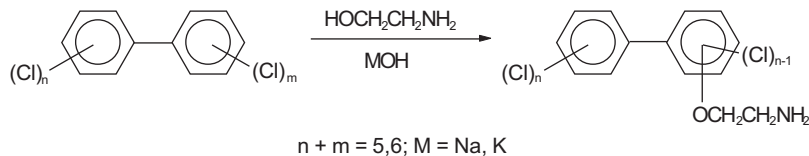
Методика используется в Челябинском областном бюро судебно-медицинской экспертизы в течение пяти лет для токсикологических анализов во всех экспертизах на наличие наркотических, лекарственных и психотропных средств.

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ С 2-АМИНОЭТАНОЛОМ

В.Е.Кириченко, О.Н.Забелина, М.Г.Первова, А.С.Назаров*,
Т.И.Горбунова, А.Я.Запечалов, В.И.Салоутин
Институт органического синтеза УрО РАН
620219, Екатеринбург, ГСП-147, С.Ковалевской, 20
scc@ios.uran.ru

*Федеральное государственное учреждение «Специализированная инспекция аналитического контроля по Уральскому региону»
620219, Екатеринбург, Мира, 23

При взаимодействии полихлорированных бифенилов (ПХБ), входящих в состав технической смеси «Совол», с 2-аминоэтанолом образуется сложная смесь продуктов реакции.



Проведен хромато-масс-спектрометрический анализ с использованием прибора «Fisons» с детектором MD-800 в услови-

ях электронной ионизации и капиллярной колонки DB-5. Начальная температура колонки составила 110 °С, выдержка 1 мин, программирование температуры со скоростью 10 °С/мин до 200 °С, далее программирование со скоростью 2 °С/мин до 300 °С. В этих условиях продукты реакции хорошо отделялись от исходных ПХБ. Масс-спектры таких соединений рассмотрены впервые. Подтверждено образование 2-аминоэтокситетрахлорбифенилов и 2-аминоэтоксипентахлорбифенилов. Особенностью масс-спектров является отсутствие молекулярных ионов. Первоначально происходит отщепление атома Cl или группы HCl, фиксируются мультиплеты с m/z 313-318 (базовые ионы с m/z 313, 314, 315) для тетрахлорзамещенных или мультиплет с m/z 347-352 (базовые ионы m/z 347, 349, 350) для пентахлорзамещенных бифенилов. Далее наблюдается отщепление 2-аминоэтильной группы, последовательное отщепление атомов хлора и распад одного из бензольных колец, что характерно для самих ПХБ. Особенностью масс-спектров является наличие ионов с m/z 137 (138, 139) и m/z 171 (172, 173), что отмечено в литературе для масс-спектров окси- и метоксизамещенных три- и тетрахлорбифенилов.

Подтверждение нашим выводам получено при хромато-масс-спектрометрическом исследовании целевых соединений после их ацилирования трифторуксусным ангидридом. Показано, что ацилирование проходит по свободной аминогруппе, в масс-спектрах присутствуют базовые ионы с m/z 140, что отвечает структуре $CH_2CH_2NHCOCF_3^+$. Молекулярные ионы также не наблюдаются, но имеются ионы с m/z 306, 308, 310 ($C_{12}H_5Cl_4O^+$) для тетрахлор- и m/z 340, 342, 344 ($C_{12}H_4Cl_5O^+$) для пентахлорзамещенных 2-аминоэтоксипроизводных ПХБ. Использование данного приема позволило идентифицировать ди-(2-аминоэтокси)-тетрахлорбифенилы, для которых характерно наличие триплетов с m/z 322, 324, 326, что отвечает иону $C_{12}H_4Cl_4O_2^+$. Интенсивность базовых ионов с m/z 140 во всех рассмотренных масс-спектрах трифторацелированных соединений исключительно высока, превышает интенсивность ионов, отвечающих ПХБ структуре, в 5-10 раз.