



# ВЕСТНИК

**ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО  
УНИВЕРСИТЕТА**

**2014  
Т. 6, № 3**

ISSN 2076-0493

СЕРИЯ

**«ХИМИЯ»**

Решением ВАК России включен в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий

**Учредитель – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет)**

Журнал публикует рецензированные статьи по научным исследованиям, выполненным в различных отраслях химической науки: неорганическая химия, органическая химия, аналитическая химия, физическая химия и химия твёрдого тела. Приветствуется публикация статей по смежным отраслям. Редакционная коллегия поддерживает высокий уровень публикаций, строго придерживаясь политики независимой сторонней экспертизы, выполненной специалистами в соответствующей области, квалификация которых подтверждена общепризнанными наукометрическими показателями.

Основной целью журнала является пропаганда актуальных научных исследований и содействие формированию наиболее перспективных направлений.

**Редакционная коллегия**

д.х.н., проф. **Ким Д.Г.**

*(отв. редактор);*

д.х.н., проф. **Авдин В.В.**

*(зам. отв. редактора);*

к.х.н., доцент **Мосунова Т.В.**

*(отв. секретарь);*

д.х.н., проф., чл.-корр. РАН **Бамбуров В.Г.;**

д.х.н., проф., чл.-корр. РАН **Русинов В.Л.;**

д.х.н., проф. **Шарутина О.К.;**

PhD, Full Professor (Spain) **Garcia J.R.;**

PhD (Spain) **Khainakov S.A.**



# BULLETIN

OF THE SOUTH URAL  
STATE UNIVERSITY

SERIES

“CHEMISTRY”

2014

Vol. 6, no. 3

ISSN 2076-0493

---

Vestnik Yuzhno-Ural'skogo Gosudarstvennogo Universiteta.  
Seriya “Khimiya”

---

## South Ural State University

The journal publishes peer-reviewed papers on scientific research in various branches of chemical science: inorganic chemistry, organic chemistry, analytical chemistry, physical chemistry and solid-state chemistry. The papers in related branches are welcome. The editorial board keeps the high quality of publications, strictly adhering to the policy of independent third-party expert opinion, expressed by specialists in the corresponding branches, whose qualification is confirmed by generally recognized scientometrical indicators.

The main aim of the journal is the promotion of actual scientific research and assistance in formation of the most advanced directions.

### Editorial board

**D.G. Kim**, Doctor of Science (Chemistry), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

**V.V. Avdin**, Doctor of Science (Chemistry), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

**T.V. Mosunova**, PhD (Chemistry), Associate professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

**V.G. Bamburov**, Doctor of Science (Chemistry), Full Professor, corresponding member of the Russian Academy of Sciences, The Institute of Solid State Chemistry, Ekaterinburg, Russian Federation

**V.L. Rusinov**, Doctor of Science (Chemistry), Full Professor, corresponding member of the Russian Academy of Sciences, The Institute of Organic Synthesis, Ekaterinburg, Russian Federation

**O.K. Sharutina**, Doctor of Science (Chemistry), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

**J.R. García**, PhD, Full Professor, University of Oviedo, Oviedo, Spain

**S.A. Khainakov**, PhD, Researcher, University of Oviedo, Mieres, Spain

## СОДЕРЖАНИЕ

### Органическая химия

ШАРУТИН В.В., ШАРУТИНА О.К., СЕНЧУРИН В.С. Синтез и строение бензоатов тетра- и три-п-толилсурьмы .....	5
ТАРАСОВА В.А., МУКОВОЗ П.П., КОЗЬМИНЫХ В.О. Синтез метиловых эфиров 3,4-дигидрокси-6-оксо-2,4-алкадиеновых кислот .....	11

### Физическая химия

КОМАР Л.А., СВИСТКОВ А.Л., КОНДЮРИН А.В. Молекулярно-массовое распределение промежуточных продуктов реакции отверждения эпоксидного композита .....	17
<u>РЯБУХИН А.Г.</u> Энтальпия гидратации простых анионов галогенов .....	29

### Краткие сообщения

ЗЫБАЛОВ В.С., КРУПНОВА Т.Г. Анализ химического состава залежных земель западного берега Шершневого водохранилища .....	34
ЗЫБАЛОВ В.С., КРУПНОВА Т.Г. Исследование содержания хлорорганических пестицидов в объектах окружающей среды на территории Челябинской области .....	39
СЛЕПУХИН П.А., КИМ Д.Г., ЧАРУШИН В.Н. Исследование структуры комплексов 8-стирил- и аллилтиохинолинов с $\text{CuCl}_2$ .....	44

## CONTENTS

### Organic Chemistry

- SHARUTIN V.V., SHARUTINA O.K., SENCHURIN V.S. Synthesis and structure of tetra- and tri-p-tolylantimony benzoates ..... 5
- TARASOVA V.A., MUKOVOZ P.P., KOZMINYKH V.O. Synthesis of methyl 3,4-dihydroxy-6-oxo-2,4-alkadienoates ..... 11

### Physical Chemistry

- KOMAR L.A., SVISTKOV A.L., KONDYURIN A.V. Molecular weight distribution of intermediate products of cured epoxy composites ..... 17
- RYABUKHIN A.G. Hydration enthalpy of halogens' simple anions ..... 29

### Brief reports

- ZYBALOV V.S., KRUPNOVA T.G. Analysis of the chemical composition of fallow lands of the west bank of the reservoir Shershnevskoye ..... 34
- ZYBALOV V.S., KRUPNOVA T.G. Study of obsolete and unusable pesticides in environmental objects on the territory of the Chelyabinsk region ..... 39
- SLEPUKHIN P.A., KIM D.G., CHARUSHIN V.N. Structural study of complexes 8-styryl- and allylthioquinolines with  $\text{CuCl}_2$  ..... 44

# Органическая химия

УДК 547.243; 548.737

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ БЕНЗОАТОВ ТЕТРА- И ТРИ-*n*-ТОЛИЛСУРЬМЫ

*В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин*

Взаимодействием пента-*n*-толилсурьмы с бензойной кислотой или дибензоатом три-*n*-толилсурьмы в толуоле получен бензоат тетра-*n*-толилсурьмы (I). Дибензоат три-*n*-толилсурьмы (II) синтезирован по реакции окислительного присоединения из три-*n*-толилсурьмы и бензойной кислоты в эфире в присутствии *трет*-бутилгидропероксида. Проведен рентгеноструктурный анализ I и II, в которых координация атомов сурьмы тригонально-бипирамидальная с атомом кислорода карбоксильных групп в аксиальных положениях, а также присутствуют внутримолекулярные контакты между карбонильными атомами кислорода и центральным атомом.

*Ключевые слова:* синтез, строение, бензоат, тетра- и три-*n*-толилсурьма.

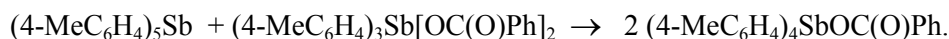
### Введение

Известно, что взаимодействие пентафенилсурьмы с производными сурьмы общей формулы  $\text{Ph}_3\text{SbX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OC}(\text{O})\text{R}, \text{OSO}_2\text{Ar}', \text{NO}_3, \text{SCN}$ ) приводит к образованию с высоким выходом соединений сурьмы несимметричного строения  $\text{Ph}_4\text{SbX}$  [1–11]. Подобная реакция диспропорционирования с участием *n*-толильных производных сурьмы была исследована в меньшей степени [4].

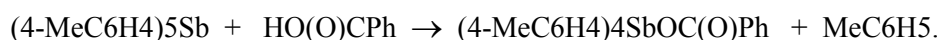
В настоящей работе нами синтезированы бензоат тетра-*n*-толилсурьмы и дибензоат три-*n*-толилсурьмы и проведено их рентгеноструктурное исследование.

### Обсуждение результатов

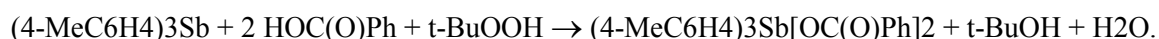
Реакцией диспропорционирования пента-*n*-толилсурьмы и дибензоата три-*n*-толилсурьмы в толуоле получен бензоат тетра-*n*-толилсурьмы с выходом 95 %:



ИК-спектр и температура плавления синтезированного этим способом бензоата тетра-*n*-толилсурьмы совпадали с аналогичными характеристиками соединения, полученного из пента-*n*-толилсурьмы и бензойной кислоты.



Дибензоат три-*n*-толилсурьмы (II) получали по реакции окислительного присоединения из три-*n*-толилсурьмы и бензойной кислоты в присутствии *трет*-бутилгидропероксида.



По данным рентгеноструктурного исследования, атомы сурьмы в соединении **I а, б** имеют обычную тригонально-бипирамидальную координацию, типичную для соединений пентакоординированной сурьмы. В кристаллах **I** присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул (**а, б**), геометрические параметры которых незначительно отличаются друг от друга (рис. 1).

В молекуле **I а** атомы O(1) и C(1) находятся в аксиальных положениях, валентный угол O(1)Sb(1)C(1) равен  $178,5(2)^\circ$ , углы в экваториальной плоскости изменяются от  $113,3(2)$  до  $127,1(2)^\circ$  и в сумме составляют  $357,7(2)^\circ$ . Углы между аксиальными и экваториальными заместителями изменяются от  $82,1(2)$  до  $97,2(2)^\circ$ , причем острые углы образованы с участием атома кислорода (табл. 2). Экваториальные связи Sb–C ( $2,063(3)$ ,  $2,077(3)$ ,  $2,126(4)$  Å) одинаковы в пределах экспериментальной погрешности и несколько меньше, чем аксиальная связь Sb–C ( $2,136(3)$  Å). Расстояние Sb–O ( $2,313(4)$  Å) близко к длинам связей Sb–C. В молекулах **I а, б** присутствуют внутримолекулярные контакты Sb...O ( $3,348(4)$  и  $3,335(4)$  Å соответственно).

## Органическая химия

По данным РСА, в кристалле **II** атомы Sb имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях (рис. 2).

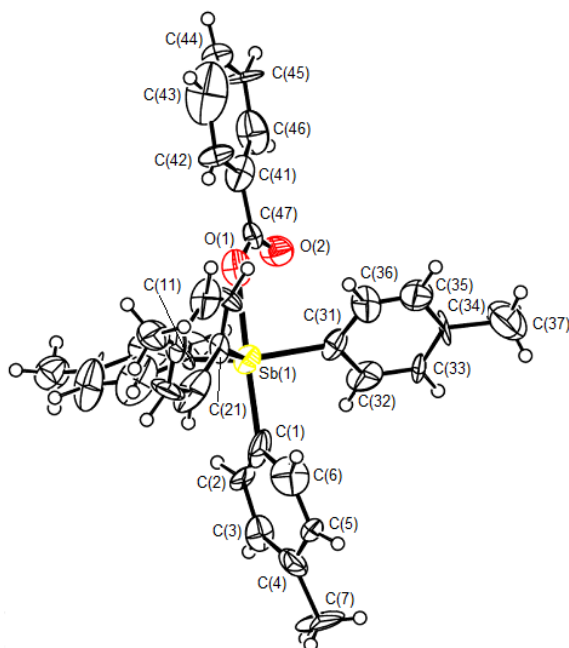


Рис. 1. Строение молекулы соединения **I а**

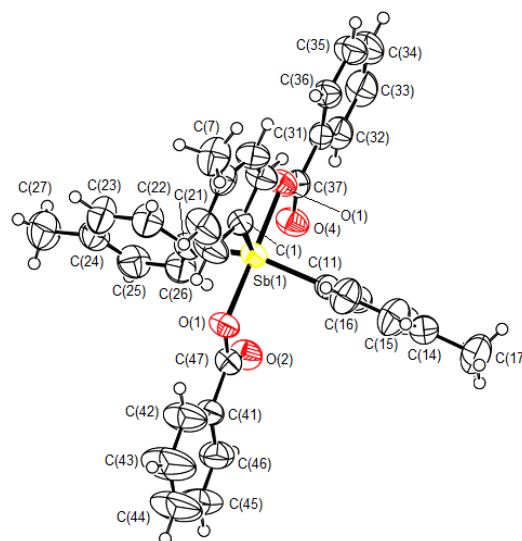


Рис. 2. Строение молекулы соединения **II а**

Суммы углов в экваториальной плоскости и значение аксиального угла OSbO в молекулах **II а, б** составляют  $359,8^\circ$ ,  $176,0(2)^\circ$  и  $359,9^\circ$ ,  $175,0(2)^\circ$  соответственно. Углы OSbC отклоняются от теоретического значения не более, чем на  $5^\circ$ :  $87,9(1)–92,6(1)^\circ$  (**II а**),  $87,0(1)–93,3(2)^\circ$  (**II б**). Длины связей Sb–C равны 2,107(5), 2,113(5), 2,03(5) Å в **II а**, 2,106(3), 2,113(3), 2,114(2) Å в **II б**. Расстояния Sb–O (2,118(3), 2,111(3) Å в **II а**, 2,122(2), 2,114(3) Å в **II б**) больше суммы ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода (2,05 Å [12]) и мало отличаются от подобных расстояний в молекулах ранее исследованных дикарбоксилатов триарилсурьмы [2–11]. Молекулы соединения **I а** упакованы в стопки со средним расстоянием между слоями  $\sim 8$  Å (рис. 3).

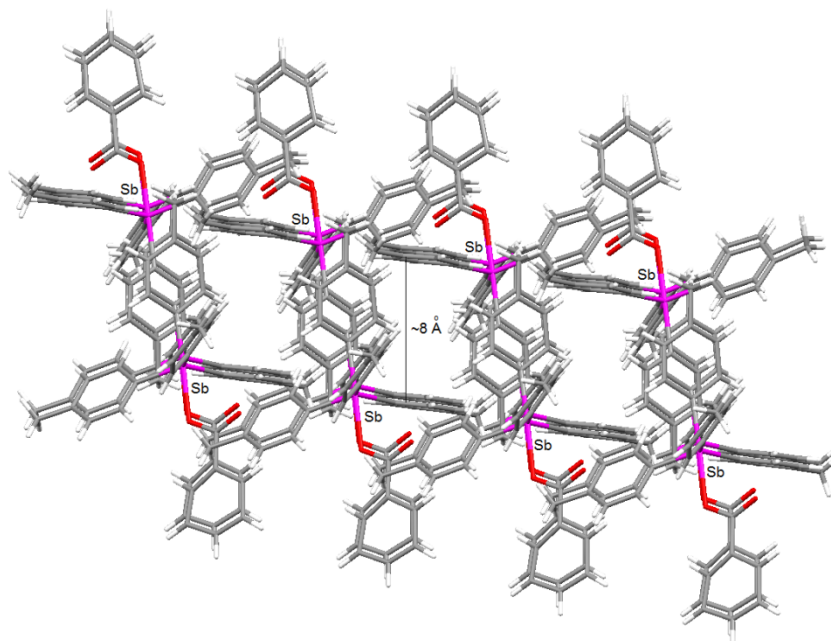


Рис. 3. Упаковка молекул соединения **I а** в кристалле

### Экспериментальная часть

**Бензоат тетра-*n*-толилсурьмы (I).** а) Смесь 0,400 г (0,69 ммоль) пента-*n*-толилсурьмы, 0,084 г (0,69 ммоль) бензойной кислоты и 5 мл толуола в стеклянной ампуле нагревали на кипящей водяной бане 1 час. После медленного испарения растворителя при комнатной температуре получили 0,401 г (96 %) неокрашенных кристаллов I с  $t_{пл} = 171$  °С. Найдено, %: С 69,13, Н 5,57. Для  $C_{35}H_{33}O_2Sb$  вычислено, %: С 69,22, Н 5,44. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3021, 2952, 2919, 2864, 1638, 1627, 1591, 1577, 1493, 1445, 1391, 1326, 1299, 1211, 1187, 1169, 1125, 1062, 1015, 833, 800, 715, 674, 570, 540, 487, 436.

б) Смесь 0,577 г (1,00 ммоль) пента-*n*-толилсурьмы, 0,637 г (1,00 ммоль) дибензоата три-*n*-толилсурьмы и 5 мл толуола нагревали 1 ч на кипящей водяной бане. При удалении растворителя получили 1,100 г (92 %) бензоата тетра-*n*-толилсурьмы, температура плавления и ИК-спектр которого совпадал с аналогичными характеристиками вещества, синтезированного по первой методике.

**Дибензоат три-*n*-толилсурьмы (II).** К смеси 0,300 г (0,76 ммоль) три-*p*-толилсурьмы и 0,185 г (1,52 ммоль) бензойной кислоты в 20 мл диэтилового эфира прибавляли 0,09 г 30%-ного водного раствора пероксида водорода и выдерживали 24 ч при 20 °С. Образовавшиеся кристаллы фильтровали, сушили и перекристаллизовывали из диметилсульфоксида. Получили 0,445 г (92 %) неокрашенных кристаллов II с  $t_{пл} = 212$  °С. Найдено, %: С 65,89, Н 4,93. Для  $C_{35}H_{31}O_4Sb$  вычислено, %: С 65,96, Н 4,87. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3060, 3030, 2972, 2921, 2866, 1640, 1627, 1578, 1491, 1449, 1395, 1326, 1300, 1190, 1173, 1126, 1068, 1024, 1014, 846, 799, 717, 682, 557, 487, 447, 426.

ИК-спектры снимали на ИК-спектрометре *Bruker Tensor 27* в таблетке KBr.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов I и II проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo  $K_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 0,71073$  Å, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам *SMART* и *SAINT-Plus* [13]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам *SHELXL/PC* [14]. Структуры I и II определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов.

Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I, II

Параметр	Значение	
	I	II
<i>M</i>	607,37	637,36
<i>T</i> , К	296(2)	296(2)
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	10,0559(5)	12,3713(7)
<i>b</i> , Å	11,5809(6)	12,7260(5)
<i>c</i> , Å	14,0506(7)	20,4569(9)
$\alpha$ , град	75,482(2)	105,477(1)
$\beta$ , град	87,630(2)	99,277(1)
$\gamma$ , град	69,760(2)	94,479(1)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1484,37(13)	3038,4(2)
<i>Z</i>	2	4
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1,359	1,393
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0,958	0,944
<i>F</i> (000)	620,0	1296,0
Форма кристалла (размер, мм)	обломок (0,48×0,16×0,09)	обломок (0,72×0,39×0,16)

Параметр	Значение	
	I	II
Область сбора данных по $\theta$ , град	3,13 – 18,94	2,933 – 26,036
Интервалы индексов отражений	$-9 \leq h \leq 9$ $-10 \leq k \leq 10$ $-12 \leq l \leq 12$	$-15 \leq h \leq 15$ $-15 \leq k \leq 15$ $-25 \leq l \leq 25$
Измерено отражений	4740	11992
Независимых отражений	2370	9600
Переменных уточнения	693	727
GOOF	1,075	1,062
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0207,$ $wR_2 = 0,0269$	$R_1 = 0,0319,$ $wR_2 = 0,0779$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0431,$ $wR_2 = 0,0455$	$R_1 = 0,0713,$ $wR_2 = 0,0779$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	-0,165 / 0,326	-0,305 / 0,798

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структурах I, II

Связь $d$ , Å		Угол $\omega$ , град	
I			
Sb(1)–C(31)	2,07(3)	O(1)Sb(1)C(1)	178,5(9)
Sb(1)–C(21)	2,13(3)	C(11)Sb(1)C(31)	117,2(12)
Sb(1)–C(11)	2,08(3)	C(21)Sb(1)C(11)	113,3(11)
Sb(1)–C(1)	2,14(3)	C(1)Sb(1)C(11)	97,3(10)
Sb(1)–O(1)	2,312(18)	C(11)Sb(1)O(1)	82,0(9)
Sb(1)···O(2)	3,348	C(31)Sb(1)O(1)	85,9(10)
II			
Sb(1)–C(1)	2,108(3)	O(1)Sb(1)O(3)	175,96(7)
Sb(1)–C(11)	2,113(3)	C(1)Sb(1)C(21)	108,25(10)
Sb(1)–C(21)	2,106(2)	C(1)Sb(1)C(11)	145,31(11)
Sb(1)–O(1)	2,1178(17)	C(21)Sb(1)C(11)	106,27(10)
Sb(1)···O(2)	2,891	C(1)Sb(1)O(1)	88,96(9)
Sb(1)–O(3)	2,1108(17)	C(11)Sb(1)O(1)	88,85(9)
Sb(1)···O(4)	2,875	C(21)Sb(1)O(1)	88,10(9)
		C(1)Sb(1)O(3)	92,59(9)
		C(11)Sb(1)O(3)	91,99(9)
		C(21)Sb(1)O(3)	87,87(9)

### Заключение

Бензоат тетра-*n*-толилсурьмы получен взаимодействием пента-*n*-толилсурьмы с бензойной кислотой и по реакции диспропорционирования из пента-*n*-толилсурьмы и дибензоата три-*n*-толилсурьмы в толуоле. Дибензоат три-*n*-толилсурьмы синтезирован из три-*n*-толилсурьмы и бензойной кислоты в эфире в присутствии *трет*-бутилгидропероксида.

### Литература

1. Реакции пентаарилсурьмы с диацилатами триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакусина и др. // Журн. общ. химии. – 1997. – Т. 67. – № 9. – С. 1536–1541.
2. Синтез и строение дипропионата трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакусина и др. // Коорд. химия. – 2001. – Т. 27. – № 5. – С. 396–398.



3. Синтез и строение дикарбоксилатов триарилсурьмы  $Ar_3Sb[OC(O)R]_2$  ( $Ar = Ph, p\text{-Tol}$ ;  $R = 2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}, 3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$ ) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакурина и др. // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 10. – С. 750–759.
4. Synthesis of Tetra- and Triarylantimony Fluorobenzoates / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, E.V. Bondar' et al. // Russian Journal of General Chemistry. – 2002. – V. 72, № 3. – P. 419–420.
5. Особенности строения дикарбоксилатов триорганилсурьмы  $R_3Sb[OC(O)R']_2$  / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакурина и др. // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 11. – С. 843–851.
6. Особенности строения дикарбоксилатов триарилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, Т.П. Платонова и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2003. – № 1. – С. 31–33.
7. Синтез и строение *bis*(фенилкарборанилкарбоксилата) трифенилвисмута / В.В. Шарутин, В.С. Сенчури, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. – 2010. – Т. 80, № 10. – С. 1630–1633.
8. Синтез и особенности строения *bis*(2-нитробензоата) *tris*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчури, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. – 2011. – Т. 37, № 10. – С. 782–785.
9. Domagala, M. Triorganoantimon- und Triorganobismutderivate von 2-Pyridincarbonsaure und 2-Pyridinlessigsaeure. Kristall- und Molekulstrukturen von  $Ph_3Sb(O_2C\text{-}2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2$  und  $Me_3Sb(O_2CCH_2\text{-}2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2$  / M. Domagala, F. Huber, H. Preut // Z. anorg. allg. Chem. – 1990. – Bd. 582. – S. 37–50.
10. Синтез и строение *bis*(фенилкарборанилкарбоксилата) три(*n*-толил)сурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчури, О.К. Шарутина и др. // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 28, № 19. – С. 54–58.
11. *Bis*(1-адамantanкарбоксилато)трифенилсурьма. Синтез и строение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакурина и др. // Журн. неорг. химии. – 2008. – Т. 53, № 8. – С. 1335–1341.
12. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // Журн. неорг. химии. – 1991. – Т. 36. – Вып. 12. – С. 3015–3037.
13. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. – Bruker AXS Inc. – 1998. – Madison, Wisconsin, USA.
14. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. – Bruker AXS Inc. – 1998. – Madison, Wisconsin, USA.

**Шарутин Владимир Викторович** – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: vvsharutin@rambler.ru

**Шарутина Ольга Константиновна** – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: sharutinao@mail.ru

**Сенчури Владислав Станиславович** – кандидат химических наук, доцент, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: senvl@rambler.ru

Поступила в редакцию 17 января 2014 г.

---

**Bulletin of the South Ural State University**  
**Series "Chemistry"**  
**2014, vol. 6, no. 3, pp. 5–10**

---

## SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TETRA- AND TRI-*P*-TOLYLANTIMONY BENZOATES

V.V. Sharutin, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, vvsharutin@rambler.ru  
O.K. Sharutina, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, sharutinao@mail.ru  
V.S. Senchurin, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, senvl@rambler.ru

Tetra-*p*-tolylantimony (I) benzoate has been obtained by interaction of penta-*p*-tolylantimony with benzoic acid or dibenzoate tri-*p*-tolylantimony in toluene. Tri-*p*-tolylantimony (II) dibenzoate has been synthesized by the oxidative addition reaction of tri-*p*-tolylantimony and benzoic acid in ether, in the presence of *tret*-butyl hydroperoxide. X-ray diffraction analysis of I and II has shown that the coordination of antimony atoms is trigonal-bipyramidal with the oxygen atom of the carboxyl groups in the axial positions, and intramolecular contacts between the carbonyl oxygen atoms and the central atom are present.

*Keywords:* synthesis, structure, benzoate, tetra and tri-*p*-tolylantimony.

### References

1. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Bel'skij V.K. [Reactions of Pentaarylantimony with Triarylantimony Diacylates]. *Zhurn. Obshh. Himii [Russian Journal of General Chemistry]*, 1997, vol. 67, no. 9, pp. 1536–1541. (in Russ.)
2. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Platonova T.P., Fukin G.K., Zaharov L.N. [Synthesis and Structure of Triphenylantimony Dipropionate]. *Koord. Himija [Russian Journal of Coordination Chemistry]*, 2001, vol. 27, no. 5, pp. 396–398. (in Russ.)
3. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Platonova T.P., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V. [Synthesis and Structure of Triarylantimony Dicarboxylates  $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$  (Ar = Ph, *p*-Tol; R = 2-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O, 3-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)]. *Koord. Himija [Russian Journal of Coordination Chemistry]*, 2003, vol. 29, no. 10, pp. 750–759. (in Russ.)
4. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bondar' E.V., Pakusina A.P., Adonin N.Yu., Starichenko V.F. Synthesis of Tetra- and Triarylantimony Fluorobenzoates. *Russian Journal of General Chemistry*, 2002, vol. 72, no. 3, 2002, pp. 390–391.
5. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Platonova T.P., Smirnova S.A., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V. [Structural Features of Triorganylantimony Dicarboxylates  $\text{R}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}']_2$ ]. *Koord. Himija [Russian Journal of Coordination Chemistry]*, 2003, vol. 29, no. 11, pp. 843–851. (in Russ.)
6. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Platonova T.P., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V. [Structural Features of Triarylantimony Dicarboxylates]. *Butlerovskie soobshhenija [Butlerov communications]*, 2003, no. 1, pp. 31–33. (in Russ.)
7. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Bregadze V.I., Zhigareva G.G. [Synthesis and Structure of Triphenylbismuth Bis(phenylcarboranylcarboxylate)]. *Zhurn. Obshh. Himii [Russian Journal of General Chemistry]*, 2010, vol. 80, no. 10, pp. 1630–1633. (in Russ.)
8. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Chagarova O.V., Zelevic L.E. [Synthesis and Structural Features of Tris-(5-bromo-2-methoxyphenylantimony) bis(2-nitrobenzoate)]. *Koord. Himija [Russian Journal of Coordination Chemistry]*, 2011, vol. 37, no. 10, pp. 782–785. (in Russ.)
9. Domagala M., Huber F., Preut H. Triorganoantimon- und Triorganobismutterivate von 2-Pyridincarbonsäure und 2-Pyridinlessigsäure. Kristall- und Molekülstrukturen von  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{C}-2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$  und  $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}_2-2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$ . *Z. anorg. allg. Chem.*, 1990, Bd. 582, S. 37–50.
10. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Glazun S.A., Bregadze V.I. [Synthesis and Structure of Tri-*p*-tolylantimony Bis(phenylcarboranylcarboxylate)]. *Butlerovskie soobshhenija [Butlerov communications]*, 2011, vol. 28, no. 19, pp. 54–58. (in Russ.)
11. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Molokova O.V., Nevmeshkina L.A., Senchurin V.S. [Synthesis and Structure of Triphenylantimony Bis(1-adamantanecarboxylate)]. *Zhurn. Neorgan. Himii [Russian Journal of Inorganic Chemistry]*, 2008, vol. 53, no. 8, pp. 1335–1341. (in Russ.)
12. Bacanov S.S. [Atomic Radii of the Elements]. *Zhurn. Neorgan. Himii [Russian Journal of Inorganic Chemistry]*, 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037. (in Russ.)
13. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc. 1998. Madison, Wisconsin, USA.
14. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc. 1998. Madison, Wisconsin, USA.

Received 17 January 2014

## СИНТЕЗ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ 3,4-ДИГИДРОКСИ-6-ОКСО-2,4-АЛКАДИЕНОВЫХ КИСЛОТ

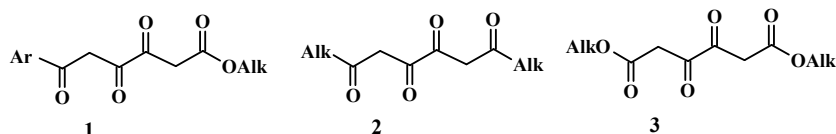
*В.А. Тарасова, П.П. Муковоз, В.О. Козьминых*

Конденсацией метилацетата с диметилноксалатом и алкилметилкетонами получены метиловые эфиры 3,4-дигидрокси-6-оксо-2,4-алкадиеновых кислот. Обсуждаются особенности строения синтезированных соединений на основании данных ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии. Установлено, что эти соединения в твердом состоянии и в растворах неполярных растворителей существуют в форме диенольных бис-ОН-хелатных таутомеров.

*Ключевые слова:* тетракарбонильные соединения, двухстадийная конденсация, 1,3,4,6-тетракетоны, кетипинаты, трикетозэфиры, метиловые эфиры 3,4-дигидрокси-6-оксо-2,4-алкадиеновых кислот.

### Введение

1,3,4,6-Тетракарбонильные соединения (ТКС) являются доступными, устойчивыми и реакционноспособными оксосистемами, которые успешно применяются в органическом синтезе для получения различных биологически активных соединений. Наличие нескольких реакционных центров в молекуле ТКС определяет их синтетические возможности, которые проявляются в реакциях с нуклеофильными реагентами, приводящих к линейным и кольчатым оксо- и азо-производным [1–7]. Эфиры 6-арил-3,4,6-триоксогексановых кислот (**1**, схема 1), представляющие переходное звено от 1,3,4,6-тетракетонов (**2**) [8–11] к эфирам 3,4-диоксо-1,6-гександиовой кислоты (**3**) [12–15], известны по единичным примерам, а способы их получения довольно трудоёмки [16, 17].



Ar = Ph, 4-MeOPh, Alk = Me, Et, Pr и др.

Схема 1. Структуры известных 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений (1-3)

Нами впервые разработан способ получения эфиров 3,4-дигидрокси-6-оксо-2,4-алкадиеновых кислот (**4**) по реакции сложноэфирной конденсации.

### Основная часть

В результате конденсации метилацетата с диметилноксалатом и различными алкилметилкетонами нами выделены метил-3,4-дигидрокси-6-оксогепта-2,4-диеноат (**4a**), метил-3,4-дигидрокси-6-оксоокта-2,4-диеноат (**4b**) и метил-3,4-дигидрокси-6-оксонона-2,4-диеноат (**4c**, схема 2). Реакцию метилацетата с диметилноксалатом и метилатом натрия проводили в соотношении 1:1:1 в среде тетрагидрофурана без выделения промежуточно образующихся соединений, далее в реакционную систему добавляли эквимолярное количество метилата натрия и соответствующего метилалкилкетона. Соединения (**4a–c**) выделяли последующим подкислением реакционной массы.

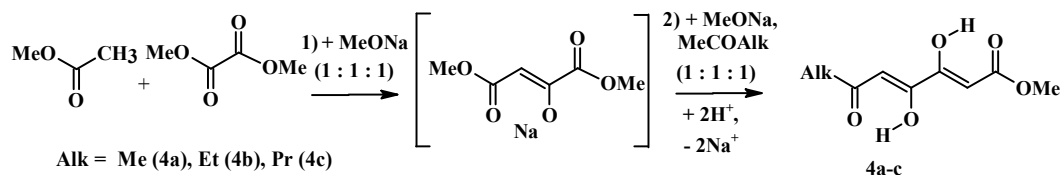
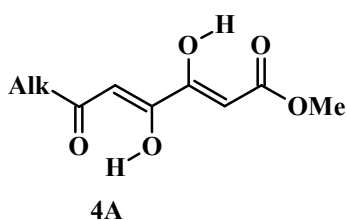


Схема 2. Синтез метиловых эфиров 3,4-дигидрокси-6-оксо-2,4-алкадиеновых кислот (4a–c)

К недостаткам предложенного нами способа можно отнести незначительные выходы соединений (4a–c), что объясняется протеканием конкурирующих реакций в процессе синтеза. На первой стадии, кроме промежуточно образующегося щавелевоуксусного эфира, в реакционной системе образуется также метиловый эфир 3,4-диоксо-1,6-гександиовой кислоты (3), а на второй стадии кроме соединений (4a–c) образуются симметричные тетракетоны (2), что значительно затрудняет выделение целевых продуктов. Для более эффективного разделения смеси продуктов предполагается использовать препаративные хроматографические методы, однако принципиально изменить направление сравнимых по скорости конкурирующих реакций, протекающих в одной реакционной системе, на данный момент не представляется возможным. Присутствие в продуктах реакции соединений (2, 3) подтверждается данными ТСХ и ХМС.

Соединения (4a–c) представляют собой бесцветные кристаллические вещества, не растворимые в воде и хорошо растворимые в большинстве органических растворителей. Строение синте-



Alk = Me (4a), Et (4b), Pr (4c)

Схема 3. Строение метиловых эфиров 3,4-дигидрокси-6-оксо-2,4-алкадиеновых кислот (4a–c)

1580  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие характеристическим валентным колебаниям карбонильных групп, сопряженных с двойными связями в *бис*-OH-хелате. Для сравнения отметим, что соответствующие полосы поглощения 1,6-диалкилзамещенных 1,3,4,6-тетраонов (2) находятся в достаточно близкой области – при 3200–3253  $\text{cm}^{-1}$  (OH) и 1556–1607  $\text{cm}^{-1}$  (C=O) [8, 9], а поглощение диметилкетипината (3, OAlk = OMe) – при 3297  $\text{cm}^{-1}$  (OH) и 1650  $\text{cm}^{-1}$  (C=O) соответственно [12, 13].

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ , снятые в растворе дейтерохлороформа, характеризуются одинаковым значением химического сдвига метоксигруппы сложноэфирного фрагмента ( $\delta$  3,80 м.д.) у всех трех соединений (4a–c), вне зависимости от характера алкильного заместителя. Данные сигналы находятся в области слабого поля и достаточно близки значению сигнала метоксигруппы сложноэфирного аналога (3,  $\delta$  3,55 м.д.) [12, 14, 15]. Химические сдвиги сигналов двух C(2,5)H метиновых протонов соединений (4a–c) находятся в слабом поле (при  $\delta$  5,95–6,34 м.д.), что подтверждает 3Z,5Z-конфигурацию молекулы. В то же время эти протоны не являются попарно эквивалентными (C(2)H  $\delta$  5,95–6,25 м.д. и C(5)H  $\delta$  6,25–6,34 м.д.), что обусловлено различным магнитным окружением и свидетельствует об ассиметричном строении молекулы. Отметим, что сигналы C(2,5)H метиновых протонов 1,3,4,6-тетракетонов (2, Alk = Me, Et, Pr,  $\delta$  6,34–6,34 м.д.) и диметилкетипината (3,  $\delta$  5,87 м.д.) являются попарно эквивалентными и наблюдаются в ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах в виде синглетов, подтверждая центральносимметричное строение молекул [8, 11, 12]. Аналогичным образом сказывается различие в магнитном окружении и на положении сигналов двух енольных гидроксильных групп, разделенных значительным интервалом химического сдвига (C(3)OH при  $\delta$  11,62–11,63 м.д. и C(4)OH при  $\delta$  14,65–14,77 м.д.), что также подтверждает ассиметричное строение молекул соединений (4a–c) [8, 11, 12].

### Заключение

Разработанный нами способ синтеза соединений (4) открывает широкие возможности для получения новых производных 3,4-дигидрокси-6-оксо-2,4-алкадиеновых кислот, а также их (оксо)азо-аналогов. Соединения (4) сочетают в себе особенности строения соединений (2, 3) и вероятно будут обладать свойствами, не характерными для соединений (2, 3) по отдельности, что может приводить к новым типам потенциально полезных структур (в том числе и биологически активных), определяя актуальность развития данного направления.

### Экспериментальная химическая часть

ИК спектры соединений (4) записаны на спектрофотометре Spectrum Two Perkin Elmer в пасте твердого вещества в вазелиновом масле. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) соединений (4) получены

на приборе MERCURYplus-300 (300,05 МГц) в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт – ТМС. Индивидуальность полученных веществ подтверждена методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе гексан – ацетон 3:1, проявление парами иода.

**Методика синтеза соединений 4.** В круглодонную колбу на 250 мл добавляют 50 мл предварительно перегнанного над натрием метанола, прибавляют порциями 1,15 г (50 ммоль) натрия, метанол отгоняют. К сухому остатку образовавшегося метилата натрия при охлаждении и перемешивании добавляют смесь 50 мл тетрагидрофурана, 4,0 мл (50 ммоль) метилацетата, 5,9 г (50 ммоль) диметилосалата и кипятят 30–40 минут. В другую круглодонную колбу на 250 мл добавляют 50 мл метанола, прибавляют порциями 1,15 г (50 ммоль) натрия, метанол отгоняют и к сухому остатку метилата натрия добавляют 50 мл тетрагидрофурана. Затем при охлаждении и перемешивании прибавляют реакционную массу, образовавшуюся в первой колбе, и 3,7 мл (50 ммоль) ацетона (для синтеза соединения **4а**), или 4,5 мл (50 ммоль) 2-бутанона (для синтеза соединения **4б**), или 5,3 мл (50 ммоль) 2-пентанона (для синтеза соединения **4с**) и далее кипятят 1 час. Растворитель выпаривают, к остатку при перемешивании добавляют 100 мл охлажденной 15 % соляной кислоты, выпавший осадок соединений (**4**) промывают холодной водой, отфильтровывают, сушат и кристаллизуют из этанола или этилацетата.

**Метил (2Z,4Z)-3,4-дигидрокси-6-оксогепта-2,4-диеноат (4а).** Выход 0,25 г (11 %), т. пл. 98–100°C. ИК-спектр: 3287 ( $\text{OH}_{\text{хелат}}$ ), 3123 (CH), 2923  $\nu_{\text{ас}}$  ( $\text{CH}_3$ ), 2853  $\nu_{\text{с}}$  ( $\text{CH}_3$ ), 2742  $\nu_{\text{с}}$  ( $\text{CH}_2$ ), 1573 шир. ( $\text{C}(1,6)=\text{O}_{\text{хелат}}$ ), 1454  $\delta_{\text{ас}}$  ( $\text{CH}_3$ ), 1362  $\delta_{\text{с}}$  ( $\text{CH}_3$ ), 1193, 1089  $\nu$  ( $=\text{C}-\text{OH}$ ), 1022, 986, 943, 920, 848, 819  $\nu_{\text{скелетные}}$  (C–C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,24 с (3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 3,80 с ( $\text{OCH}_3$ ), 6,25 с (C(4)H), 6,34 с (C(5)H), 11,62 с (C(3)OH), 14,73 уш.с (C(4)OH).

**Метил (2Z,4Z)-3,4-дигидрокси-6-оксоокта-2,4-диеноат (4б).** Выход 0,29 г (13 %), т. пл. 76–78°C. ИК-спектр: 3264 ( $\text{OH}_{\text{хелат}}$ ), 3120 (CH), 2925  $\nu_{\text{ас}}$  ( $\text{CH}_3$ ), 2854  $\nu_{\text{с}}$  ( $\text{CH}_3$ ), 2743  $\nu_{\text{с}}$  ( $\text{CH}_2$ ), 1578 шир. ( $\text{C}(1,6)=\text{O}_{\text{хелат}}$ ), 1453  $\delta_{\text{ас}}$  ( $\text{CH}_3$ ), 1376  $\delta_{\text{крутильные}}$  ( $\text{CH}_2$ ), 1359  $\delta_{\text{с}}$  ( $\text{CH}_3$ ), 1285  $\delta_{\text{вверные}}$  ( $\text{CH}_2$ ), 1076  $\nu$  ( $=\text{C}-\text{OH}$ ), 1040, 980, 954, 911, 863, 813  $\nu_{\text{скелетные}}$  (C–C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,16 т (3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}$ ,  $J$  7,8 Гц), 2,52 кв (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  7,8 Гц), 3,80 с ( $\text{OCH}_3$ ), 5,95 с (C(4)H), 6,26 с (C(5)H), 11,63 с (C(3)OH), 14,65 уш.с (C(4)OH).

**Метил (2Z,4Z)-3,4-дигидрокси-6-оксонона-2,4-диеноат (4с).** Выход 0,16 г (7 %), т. пл. 67–68°C. ИК-спектр: 3230 ( $\text{OH}_{\text{хелат}}$ ), 3112 (CH), 2923  $\nu_{\text{ас}}$  ( $\text{CH}_3$ ), 2853  $\nu_{\text{с}}$  ( $\text{CH}_3$ ), 2726  $\nu_{\text{с}}$  ( $\text{CH}_2$ ), 1580 шир. ( $\text{C}(1,6)=\text{O}_{\text{хелат}}$ ), 1454  $\delta_{\text{ас}}$  ( $\text{CH}_3$ ), 1378  $\delta_{\text{крутильные}}$  ( $\text{CH}_2$ ), 1364  $\delta_{\text{с}}$  ( $\text{CH}_3$ ), 1290  $\delta_{\text{вверные}}$  ( $\text{CH}_2$ ), 1145, 1082  $\nu$  ( $=\text{C}-\text{OH}$ ), 1039, 1021, 942, 906, 879, 840, 817  $\nu_{\text{скелетные}}$  (C–C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,92 т (3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ ,  $J$  7,8 Гц), 1,68 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,45 т (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  7,5 Гц), 3,80 (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 5,95 с (C(4)H), 6,25 с (C(5)H), 11,63 с (C(3)OH), 14,77 уш.с (C(4)OH).

## Литература

1. 1,3,4,6-Тетракарбонильные соединения. 3. Синтез, особенности строения и противомикробная активность 1,6-диарил-3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-диононов / Н.М. Игидов, Е.Н. Козьминых, О.А. Софьина и др. // Химия гетероциклических соединений. – 1999. – № 11. – С. 1466–1475.

2. Козьминых, Е.Н. 1,3,4,6-Тетракарбонильные системы. Сообщение 8. Синтез и противомикробная активность 2(5)-галогенпроизводных 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений / Е.Н. Козьминых, В.И. Гончаров, В.О. Козьминых // Химико-фармацевтический журнал. – 2008. – Т. 42, № 9. – С. 18–24.

3. Синтез 2,2'-(2-оксоимидазолидин-4,5-диилиден)диацетатов / П.П. Муковоз, В.О. Козьминых, И.Н. Ноздрин, Е.Н. Козьминых // Химия гетероциклических соединений. – 2010. – № 8 (518). – С. 1262–1264.

4. Муковоз, П.П. Новый простой метод получения 2,2'-(2Н-1,4-бензоксазин-2,3-диилиден)диацетатов / П.П. Муковоз, В.О. Козьминых, О.Н. Дворская // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17, № 3. – С. 23–24.

5. Простой одnoreакторный синтез 2,2-хиноксалин-2,3-диилдиацетатов / П.П. Муковоз, О.Г. Карманова, Е.Н. Козьминых, В.О. Козьминых // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т. 19, № 2. – С. 12–15.

6. Синтез и строение 2,3-бис-(2-оксоалкилиден)-1,2,3,4-тетрагидрохиноксалинов / О.Г. Карманова, П.П. Муковоз, В.О. Козьминых, Е.Н. Козьминых // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56, № 3. – С. 3–7.

7. 1,3,4,6-Тетракарбонильные соединения IV.\* Взаимодействие 3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-дионон с гидразином и арилгидразинами / Т.М. Широнова, Н.М. Игидов, Е.Н. Козьминых и др. // Журнал органической химии. – 2001. – Т. 37, № 10. – С. 1555–1563.

8. Синтез и структурное разнообразие 1,6-диалкил-3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-дионон / О.Г. Карманова, П.П. Муковоз, Е.Н. Козьминых, В.О. Козьминых // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56, № 1. – С. 13–16.

9. Современные достижения в области синтеза и изучения строения 1,3,4,6-тетракарбонильных систем и их ближайших аналогов / О.Г. Карманова, В.О. Козьминых, П.П. Муковоз, Е.Н. Козьминых // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т. 19, № 3. – С. 109–114.

10. Structural diversity of 1,3,4,6-tetracarbonyl compounds, their analogues and nitrogen containing derivatives (review) / O.G. Karmanova, V.O. Kozminykh, P.P. Mukovoz, E.N. Kozminykh // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия». – 2012. – Вып. 9. – № 24. – С. 39–45.

11. Синтез, особенности строения и таутомерия 1,6-дизамещённых 3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-дионон / Е.А. Кириллова, П.П. Муковоз, А.Н. Виноградов и др // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2011. – Т. 54, № 4. – С. 18–22.

12. Муковоз, П.П. Синтез и особенности строения эфиров 3,4-дигидрокси-1,6-гександиовой кислоты / П.П. Муковоз, О.Н. Дворская, В.О. Козьминых // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2011. – Т. 54, № 5. – С. 96–100.

13. Козьминых, В.О. 1,3,4,6-Тетракарбонильные системы. Сообщение 9. Диэтилкетипинат: синтез, особенности строения и взаимодействие с 1,2-диаминобензолом / В.О. Козьминых, П.П. Муковоз, Е.А. Кириллова // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2009. – № 5. – С. 155–166.

14. Stachel, H.-D. Die Struktur der Ketipinsäure und ihrer Derivate / H.-D. Stachel // Liebigs Annalen der Chemie. – 1965. – Bd 689. – S. 118–126. – Chemical Abstracts. – 1966. – Vol. 64. – № 5.

15. Stachel, H.-D. Über  $\gamma$ -Alkyldientetronsäuren. 2. Mitt. / H.-D. Stachel // Archiv der Pharmazie. – 1965. – Bd 298. – № 7. – S. 447–453.

16. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы XXXV. Взаимодействие 5-арил-2,3-дигидро-2,3-фурандионон с ацетальми кетена. Синтез, строение и реакции гетероциклизации алкилор.эфиров 5-арил-2-гидрокси-3-оксо-2,3-дигидрофуран-2-илуксусных кислот / С.Н. Шуров, Л.И. Ливанцева, Е.Ю. Павлова и др. // Журнал органической химии. – 1993. – Т. 29, № 11. – С. 2275–2289.

17. Синтез и биологическая активность 2-замещённых 5-арил-2,3-дигидро-3-фуранонон / В.О. Козьминых, Н.М. Игидов, Е.Н. Козьминых и др. // Химико-фармацевтический журнал. – 1992. – Т. 26, № 2. – С. 35–38.

**Тарасова Виктория Алексеевна** – аспирант кафедры химии, Оренбургский государственный университет, 460018, г. Оренбург, пр. Победы, 13. E-mail: rianna@bk.ru

**Муковоз Петр Петрович** – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт клеточного и внутриклеточного симбиоза, Уральское отделение, Российская академия наук (ИКВС УрО РАН), 460000, г. Оренбург, ул. Пионерская, 11. E-mail: mpp27@mail.ru

**Козьминых Владислав Олегович** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии, Пермский государственный педагогический университет (ПГПУ), 614990, г. Пермь, ул. Сибирская, 24. E-mail: kvoncstu@yahoo.com

*Поступила в редакцию 12 февраля 2014 г.*

## SYNTHESIS OF METHYL 3,4-DIHYDROXY-6-OXO-2,4-ALKADIENOATES

V.A. Tarasova, Orenburg State University, Orenburg, Russian Federation, rianna@bk.ru

P.P. Mukovoz, Institute of cellular and intracellular symbiosis, Orenburg, Russian Federation, mpp27@mail.ru

V.O. Kozminykh, Perm State Pedagogical University, Perm, Russian Federation, kvoncstu@yahoo.com

Methyl 3,4-dihydroxy-6-oxo-2,4-alkadienoates are produced by the condensation reaction of methyl acetate, dimethyl oxalate and alkyl methyl ketones. The structure peculiarities of the synthesized compounds are discussed on the basis of IR and NMR <sup>1</sup>H spectroscopy data. It has been discovered that these compounds in the solid state and in nonpolar solvents exist as dienol *bis-OH*-chelate tautomers.

*Keywords:* tetracarbonyl compounds, two-step condensation, 1,3,4,6-tetraketones, ketipinates, trioxo ethers, methyl 3,4-dihydroxy-6-oxo-2,4-alkadienoates.

### References

1. Igidov N.M., Koz'minyh E.N., Sof'ina O.A., Shironina T.M., Koz'minyh V.O. [1,3,4,6-Tetracarbonyl compounds. 3. Synthesis, structure peculiarities and antimicrobial activity of 1,6-diaryl-3,4-dihydroxy-2,4-hexadien-1,6-diones]. *Khimiya geterotsiklicheskih soedineniy [Chemistry of heterocyclic compounds]*, 1999, № 11, pp. 1466–1475. (in Russ.)
2. Koz'minyh E.N., Goncharov V.I., Koz'minyh V.O. [1,3,4,6-Tetracarbonyl systems. Message 8. Synthesis and antimicrobial activity of 2(5)-halogen 1,3,4,6-tetracarbonyl compounds] *Himikofarmatsevticheskiy zhurnal [Chemical-pharmaceutical journal]*, 2008, V. 42, № 9, pp. 18–24. (in Russ.)
3. Mukovoz P.P., Koz'minyh V.O., Nozdryn I.N., Koz'minyh E.N. [Synthesis of 2,2'-(2-oxoimidazolidin-4,5-diiliden)diacetates]. *Himiya geterotsiklicheskih soedineniy [Chemistry of heterocyclic compounds]*, 2010, № 8 (518), pp. 1262–1264. (in Russ.)
4. Mukovoz P.P., Koz'minyh V.O., Dvorskaya O.N. [A new simple method of obtaining 2,2'-(2H-1,4-benzoxazine-2,3-diiliden) diacetates]. *Bashkirskiy khimicheskii zhurnal [Bashkir chemical journal]*, 2010, V. 17, № pp. 23–24. (in Russ.)
5. Mukovoz P.P., Karmanova O.G., Koz'minyh E.N., Koz'minyh V.O. [A simple one-pot synthesis of 2,2-hynoxaline-2,3-diildiacetates]. *[Bashkir chemical journal]*, 2012, V. 19, № 2, pp. 12–15. (in Russ.)
6. Karmanova O.G., Mukovoz P.P., Koz'minyh V.O., Koz'minyh E.N. [Synthesis and structure of 2,3-bis-(2-oxoalkyliden)-1,2,3,4-tetrahydrohynoxalines]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: khimiya i khimicheskaya tekhnologiya [Proceedings of higher schools. Series: Chemistry and chemical technology]*, 2013, V. 56, № 3, pp. 3–7. (in Russ.)
7. Shironina T.M., Igidov N.M., Kozminykh E.N., Konshina L.O., Kasatkina Y.S., Kozminykh V.O. [1,3,4,6-tetracarbonyl compounds IV.\* Interaction of 3,4 dihydroxy-2,4-hexadiene-1,6-diones with hydrazine and arylhydrazines]. *Zhurnal organicheskoy khimii [Journal of organic chemistry]*, 2001, V. 37, № 10, pp. 1555–1563. (in Russ.)
8. Karmanova O.G., Mukovoz P.P., Koz'minyh E.N., Koz'minyh V.O. [Synthesis and structural diversity of 1,6-dialkyl-3,4-dihydroxy-2,4-hexadien-1,6-diones]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: khimiya i khimicheskaya tekhnologiya [Proceedings of higher schools. Series: Chemistry and chemical technology]*, 2013, V. 56, № 1, pp. 13–16. (in Russ.)

9. Karmanova O.G., Koz'minyh V.O., Mukovoz P.P., Koz'minyh E.N. [Modern achievements in the field of synthesis and structure study of 1,3,4,6-tetracarbonyl systems and their closest analogues]. *Bashkirskiy khimicheskii zhurnal [Bashkir chemical journal]*, 2012, V. 19. № 3, pp. 109–114. (in Russ.)
10. Karmanova O.G., Koz'minyh V.O., Mukovoz P.P., Koz'minyh E.N. [Structural diversity of 1,3,4,6-tetracarbonyl compounds, their analogues and nitrogen containing derivatives (review)]. *Vestnik JuUrGU. Seriya "Himija" [Bulletin of the South Ural State University. Series «Chemistry»]*, 2012, V. 9, № 24, pp. 39–45. (in Russ.)
11. Kirillova E.A., Mukovoz P.P., Vinogradov A.N., Koz'minyh V.O., Dvorskaya V.O. [Synthesis, structure peculiarities and tautomerism of 1,6-disubstituted 3,4-dihydroxy-2,4-hexadien-1,6-diones]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: khimiya i khimicheskaya tekhnologiya [Proceedings of higher schools. Series: Chemistry and chemical technology]*, 2011, V. 54, № 4, pp. 18–22. (in Russ.)
12. Mukovoz P.P., Dvorskaya V.O., Koz'minyh V.O. [Synthesis and structural features of esters 3,4-dihydroxy-1,6-hexanedion acid]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: khimiya i khimicheskaya tekhnologiya [Proceedings of higher schools. Series: Chemistry and chemical technology]*, 2011, V. 54, № 5, pp. 96–100. (in Russ.)
13. Koz'minyh V.O., Mukovoz P.P., Kirillova E.A. [1,3,4,6-tetracarbonyl systems. Message 9. Diethylketipinat: synthesis, structure peculiarities and interaction with 1,2-diaminobenzene]. *Vestnik orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta [Herald of the Orenburg State University]*, 2009, № 5, pp. 155–166. (in Russ.)
14. Stachel H.-D. Die Struktur der Ketipinsäure und ihrer Derivate // *Liebigs Annalen der Chemie*. 1965. Bd 689. S. 118–126. – *Chemical Abstracts*. 1966. Vol. 64. N 5. Abstract 6484b.
15. Stachel H.-D. Über  $\gamma$ -Alkylidentetronsäuren. 2. Mitt. // *Arch. Pharm. und Ber. Dtsch. pharm. Ges.* 1965. Bd 298. N 7. S. 447–453. *RJ Chemistry*. 1967. 2J 618.
16. Shurov S.N., Livanceva L.I., Pavlova E.Y., Zaitseva G.S., Andreychikov Y.S. [Five-membered 2,3-dioxoheterocycles XXXV. The interaction of 5-aryl-2,3-dihydro-2,3-furandion with ketene acetals. Synthesis, structure and reactions heterocyclizations alkyl ester 5-aryl-2-hydroxy-3-oxo-2,3-dihydrofuran-2-il acetic acids]. *Zhurnal organicheskoy khimii [Journal of organic chemistry]*, 1993, V. 29, № 11, pp. 2275–2289. (in Russ.)
17. Koz'minyh, V.O., Igidov N.M., Koz'minyh E.N., Kolla V.E., Drovosekova L.P., Semenova Z.N., Novoselova G.N., Andreychikov Y.S. [Synthesis and biological activity of 2-substituted 5-aryl-2,3-dihydro-3-furanons]. *Khimiko-farmatsevticheskiy zhurnal [Chemical-pharmaceutical journal]*, 1992, V. 26, № 2, pp. 35–38. (in Russ.)

*Received 12 February 2014*



## МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОГО КОМПОЗИТА

*Л.А. Комар, А.Л. Свистков, А.В. Кондюрин*

Предложен математический аппарат кинетики формирования молекулярно-массового распределения, включающий в себя механизм полимеризации бифункциональной эпоксидной смолы и шестифункционального триэтилентетрамина.

*Ключевые слова:* эпоксидная смола, аминный отвердитель, отверждение, кинетическая модель, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение.

### Введение

Полимерные материалы на основе эпоксидных смол, благодаря уникальности своих свойств, имеют широкое применение в космической промышленности. Они обладают высокой прочностью и низким весом, что делает их наиболее перспективными в будущих больших конструкциях на орбите Земли и в дальнем космосе. Высокая радиационная стойкость позволяет использовать эти материалы как для создания космических объектов как на околоземных орбитах, так и планировать их использование на Луне и Марсе. В условиях открытого космоса эти объекты подвергаются действию высокого вакуума, потоку высокоэнергетических заряженных частиц, набегающему потоку атомарного кислорода и резким изменениям температуры от  $-150$  до  $+150$  °С. Особенное значение полимерных композиционных материалов связано со строительством больших конструкций непосредственно в космическом пространстве. Так, например, будущее лунных и марсианских обитаемых баз и развитие космической промышленности связано с разработкой технологии отверждения разворачиваемой конструкции. В связи с этим актуальность вопросов, связанных с изучением свойств таких материалов, не ослабевает.

В литературе имеется широкий спектр теоретических и экспериментальных работ, связанных с изучением кинетики отверждения эпоксидных смол [1–17]. В монографии [18] рассматриваются классификация и физикохимия эпоксидных олигомеров, структурная организация полимеров на их основе, процессы формирования полимерной сетки и микроструктуры. В работах [19–20] предложена методика, позволяющая целенаправленным изменением фракционного состава получать смесь эпоксидных олигомеров с заданным значением вязкости. Установлены три характерные стадии отверждения эпоксидных олигомеров, отверждаемых отвердителем аминного типа – триэтилентетрамином, определяемые их молекулярными характеристиками [21]. Данные по молекулярным характеристикам эпоксидных олигомеров и связь с их свойствами приведены в работе [22].

Широко представлены в литературе работы, относящиеся к вопросам, связанным с определением молекулярно-массовых распределений (ММР) макромолекул в различных полимерных композициях [23–25]. В работе [26] предложен комплекс критериев, определяющих степень достоверности расчета молекулярно-массового распределения полимеров и его параметров. В работе [27] предлагается методика расчета ММР полимеров, основанная на математической модели, вытекающей из кинетической схемы полимеризации. Однако данные методы и модели неприменимы, если требуется рассмотреть одновременно процессы кинетики химической реакции и испарения компонентов.

Предлагаемый нами в данной работе способ построения кривых ММР также основан на использовании результатов решения кинетической системы уравнений отверждения. Особенность разрабатываемой нами математической модели основана на специальном выборе начальных и

граничных условий. Испытуемым материалом является композит, полученный в результате химической реакции полимеризации бифункциональной эпоксидной смолы и шестифункционального триэтилентетраамина (ТЭТА).

### Экспериментальное исследование отверждения эпоксидной смолы

Экспериментальные измерения процесса формирования эпоксидной смолы проводились с использованием спектральных и хроматографических методов. В экспериментах использовалась эпоксидная смола на основе Бисфенола А (ММ=374) и ТЭТА фирмы Aldrich. Компоненты смеси хранились в эксикаторе под отожженным хлоридом кальция в течение месяца при комнатной температуре перед экспериментом. Смесь готовилась в весовом соотношении эпоксидной смолы к отвердителю как 10:1. После приготовления смесь тщательно смешивалась в течение 30 минут в ротационном смесителе под вакуумом. Кинетика отверждения измерялась по колебательным спектрам инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света, что позволило регистрировать кинетику отверждения при временах реакции гораздо больших, чем время гелирования смеси, тогда как методы титрования ограничивались временем гелирования. Для регистрации спектров ИК смесь наносилась на стекла КВг между полиэтиленовыми пленками для исключения влияния соли бромида калия на реакцию. Однородная толщина смеси между стеклами обеспечивалась прокладкой из алюминиевой фольги толщиной 10 мкм.

Спектры ИК-Фурье регистрировались на спектрометре Nicolet Magna 650 и Bruker IFS 66. Спектральное разрешение составляло  $4 \text{ см}^{-1}$ . Число сканов (50) выбиралось так, чтобы обеспечить низкий уровень шумов спектра и короткое время регистрации спектра (1 мин) намного меньше, чем время протекания реакции (10 ч). Для спектров комбинационного рассеяния капля смеси (около 100 мкл) наносилась на предметное стекло которое помещалось в спектрометр. Спектры комбинационного рассеяния света регистрировались на спектрометре HR800, Jobin Yvon, LabRam System 010 соединенным с микроскопом. Спектры возбуждались лазером с длиной волны  $\lambda = 532,14 \text{ нм}$  при  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  схеме засветки образца. Спектральное разрешение составляло  $4 \text{ см}^{-1}$ . Для регистрации и обработки спектров использовалось программное обеспечение LabRam. Реакция проводилась при комнатной температуре ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), стабилизированной в лаборатории. Концентрация эпоксидных групп измерялась по интенсивности линии  $915 \text{ см}^{-1}$  колебаний эпоксидных групп в спектре ИК поглощения (рис. 1).

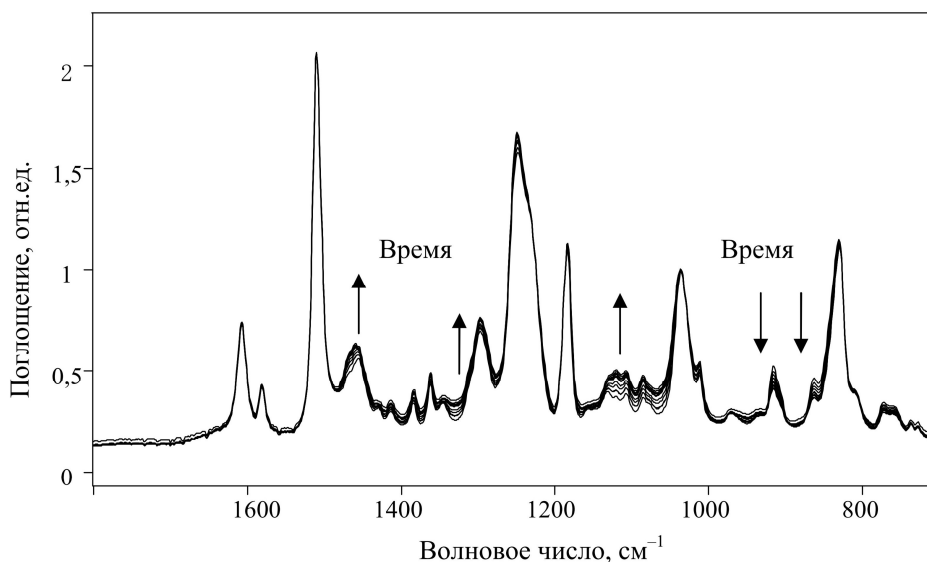


Рис. 1. Спектры ИК-Фурье пропускания эпоксидной смолы с триэтилентетраамином во время реакции отверждения. Стрелки указывают последовательность регистрации спектров со временем реакции

В спектре комбинационного рассеяния света анализ концентрации эпоксидных групп проводился по интенсивности линий  $1134 \text{ см}^{-1}$ ,  $1160 \text{ см}^{-1}$  и  $1430 \text{ см}^{-1}$ , отнесенных к структурным колебаниям эпоксидного кольца и деформационным колебаниям С-Н групп, сопряженных с эпоксидным кольцом (рис. 2).

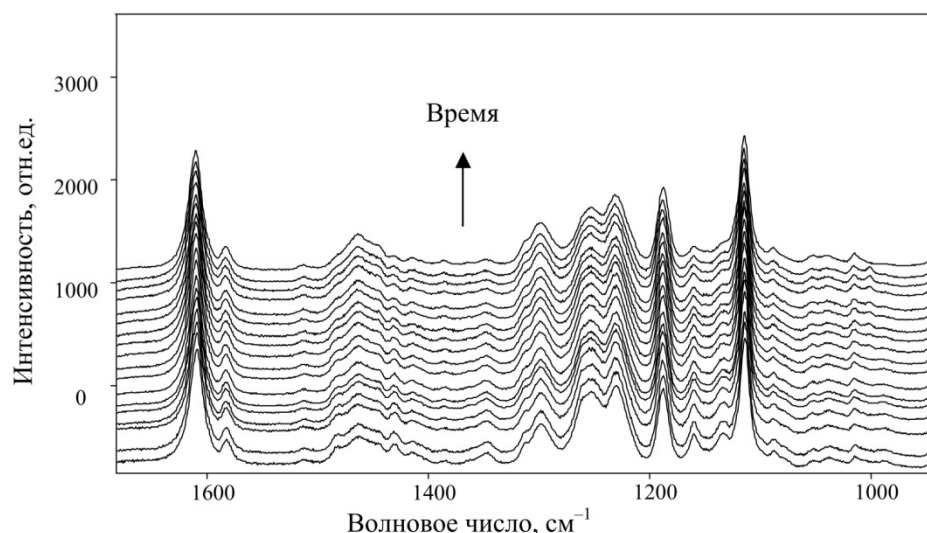


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света эпоксидной смолы с триэтилтетраамином во время реакции отверждения. Стрелки указывают последовательность регистрации спектров со временем реакции

### Описание модели определения ммп промежуточных продуктов

При построении модели определения молекулярно-массового распределения промежуточных продуктов реакции отверждения эпоксидного композита предполагается, что имеется семь типов фрагментов ТЭТА молекул и три типа фрагментов эпоксиды. Тип фрагмента определяется количеством химических связей ТЭТА с эпоксидом. Последовательно опишем типы фрагментов ТЭТА молекул. Фрагменты нулевого типа – это молекулы исходного ТЭТА. Фрагменты первого типа – это молекулы ТЭТА, связанные с эпоксидными молекулами одной химической связью. Фрагменты 2, 3, 4 и 5-го типа определяются двумя, тремя, четырьмя и пятью химическими связями соответственно. И, наконец, фрагменты шестого типа – это молекулы ТЭТА с шестью химическими связями с эпоксидом. Аналогичное описание имеют три типа фрагментов эпоксиды. Тип фрагмента определяется количеством химических связей эпоксиды с ТЭТА. Фрагмент нулевого типа – это исходная несвязанная молекула эпоксиды. Фрагмент первого типа – это молекула эпоксиды, связанная одной химической связью с ТЭТА. Фрагмент второго типа – это молекула эпоксиды, связанная двумя химическими связями с ТЭТА. Реакция эпоксидного фрагмента нулевого типа с аминной группой приводит к исчезновению фрагмента этого типа и к появлению эпоксидного фрагмента первого вида. Реакция эпоксидного фрагмента первого типа с ТЭТА приводит к исчезновению фрагмента этого типа и к появлению эпоксидного фрагмента второго типа. Моделирование кинетики химической реакции отверждения композита сопровождалось определением величин  $n_i^{am}$  и  $n_j^{ep}$ , где  $n_i^{am}$  – количество молей ТЭТА фрагмента  $i$ -го типа в единице объема, каждая из которых к данному моменту времени соединена химическими связями с  $i$  эпоксидными группами,  $n_j^{ep}$  – количество молей эпоксидных фрагментов  $j$ -го типа в единице объема, каждая из которых к данному моменту времени соединена химическими связями с  $j$  фрагментами ТЭТА.

Предлагаемая в данной работе математическая модель для определения ММР количества молекул по массе  $m$  в момент времени  $t$  основана на использовании следующих величин:  $m_{am}$  и  $m_{ep}$  – массы соответственно одного блока амина и одного блока эпоксиды,  $\alpha_i^{am}(t, m)$  – плотность распределения по массам у блоков ТЭТА с  $i$  химическими связями в момент времени  $t$  при значениях массы  $m > 0$ ;  $\alpha_i^{ep}(t, m)$  – плотность распределения по массам у блоков эпоксиды с  $i$  химическими связями в момент времени  $t$  при значениях массы  $m > 0$ . При этом  $\alpha_i^{am}(t, m)$  и  $\alpha_i^{ep}(t, m)$  равны 0 при  $m \leq 0$ . В дальнейшем для удобства проведения выкладок предполагалось, что  $m$  изменяется от  $-\infty$  до  $+\infty$ . Определение плотностей  $\alpha_i^{am}(t, m)$  и  $\alpha_i^{ep}(t, m)$  осуществлялось с помощью следующей системы уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha_0^{am}(t, m)}{\partial t} &= - \sum_{j=0}^1 K_{0j} \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_0^{am}(t, m) \alpha_j^{ep}(t, m_1) dm_1, \\ \frac{\partial \alpha_i^{am}(t, m)}{\partial t} &= \sum_{j=0}^1 K_{(i-1)j} \int_0^m \alpha_{i-1}^{am}(t, m_1) \alpha_j^{ep}(t, m - m_1) dm_1 - \sum_{j=0}^1 K_{ij} \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_i^{am}(t, m) \alpha_j^{ep}(t, m_1) dm_1, \quad i = 1 \div 5, \\ \frac{\partial \alpha_6^{am}(t, m)}{\partial t} &= \sum_{j=0}^1 K_{5j} \int_0^m \alpha_5^{am}(t, m_1) \alpha_j^{ep}(t, m - m_1) dm_1, \\ \frac{\partial \alpha_0^{ep}(t, m)}{\partial t} &= - \sum_{j=0}^5 K_{j0} \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_j^{am}(t, m_1) \alpha_0^{ep}(t, m) dm_1, \\ \frac{\partial \alpha_1^{ep}(t, m)}{\partial t} &= \sum_{j=0}^5 K_{j0} \int_0^m \alpha_j^{am}(t, m - m_1) \alpha_0^{ep}(t, m_1) dm_1 - \sum_{j=0}^5 K_{j1} \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_j^{am}(t, m_1) \alpha_1^{ep}(t, m) dm_1, \\ \frac{\partial \alpha_2^{ep}(t, m)}{\partial t} &= \sum_{j=0}^5 K_{j1} \int_0^m \alpha_j^{am}(t, m - m_1) \alpha_1^{ep}(t, m_1) dm_1. \end{aligned} \quad (1)$$

В этой системе уравнений присутствуют коэффициенты скорости химической реакции  $K_{ij}$ . Задание их значений следует оговорить особо. Их определение основывалось на согласовании экспериментальных данных спектров, представленных на рисунках 1 и 2, и численных данных математического моделирования кинетики отверждения эпоксидной смолы, подробно описанных в работе [28]. При этом на основе комбинаторного анализа использовались две константы  $k_a$  и  $k_b$ , учитывающие особенности химической реакции, а именно расположение реагирующих групп на концах или в середине молекул. В работе [28] представлены результаты моделирования кинетики изменения состава смеси при условии эквимольного соотношения реагирующих эпоксидных и аминных групп, то есть  $n_0^{ep}(t_0) = 75\%$  и  $n_0^{am}(t_0) = 25\%$  от общего количества молекул смеси. Предполагалось, что скорость химической реакции находится в прямой зависимости от вероятности сближения и правильной ориентации молекул реагирующих веществ относительно друг друга и что способность переориентации молекулы в пространстве зависит от ее массы и разветвленности. Для больших и разветвленных молекул вероятность при одной и той же температуре сориентироваться правильно для формирования активированного комплекса реакции ниже, чем у маленьких молекул. Кроме того, чем больше у молекул активных групп, способных формировать связи, тем больше вероятность того, что эти группы окажутся рядом друг с другом при встрече молекул, и тем выше вероятность появления новых химических связей. Все это учитывалось выбором коэффициентов  $K_{ij}$ . При этом предполагалось, что если компоненты реакционной смеси способны реагировать друг с другом четырьмя способами, то и скорость химической реакции между ними при прочих равных условиях будет в четыре раза выше, чем у молекул, способных реагировать друг с другом единственным образом. Соответствующий комбинаторный анализ нетрудно осуществить. В итоге получилось, что коэффициенты скорости химической реакции должны задаваться с использованием двух констант  $k_a$ ,  $k_b$ , учитывающих особенности реакции (расположение реагирующих групп на концах или в середине молекул), и определяться равенствами:  $K_{00} = 4k_a$ ;  $K_{10} = 2k_a$ ;  $K_{01} = 2k_a$ ;  $K_{11} = k_a$ ;  $K_{20} = 8k_b$ ;  $K_{30} = 6k_b$ ;  $K_{40} = 4k_b$ ;  $K_{50} = 2k_b$ ;  $K_{21} = 4k_b$ ;  $K_{31} = 3k_b$ ;  $K_{41} = 2k_b$ ;  $K_{51} = k_b$ . Константам образования связей  $k_a$  и  $k_b$  были, соответственно, присвоены значения 0,012 и 0,0024, при которых достигалось удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных (рис. 3). На рис. 3 сплошной линией показан результат численного моделирования кинетики отверждения эпоксидной смолы, а именно изменение во времени отношения общей концентрации эпоксидных групп к их концентрации в начальный момент времени, характеризуемое величиной  $(2 \cdot n_0^{ep}(t) + n_1^{ep}(t)) / (2 \cdot n_0^{ep}(t_0))$ . Коэффициент 2 у концентрации  $n_0^{ep}$  учитывает тот факт, что эпоксидные фрагменты 0-го вида имеют две эпоксидные группы, не вступившие в химическую реакцию, в то время, как фрагменты 1-го вида – только одну.

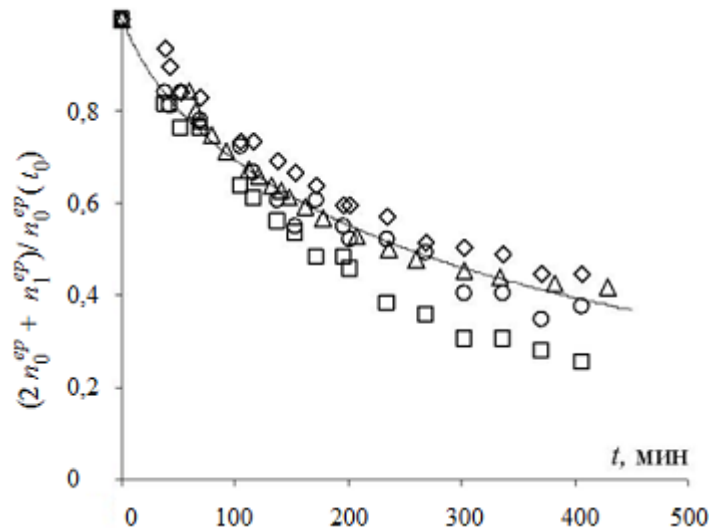


Рис. 3. Нормированная концентрация эпоксидных групп в процессе реакции отверждения эпоксидной смолы с триэтилентетраамином по интенсивности линий ИК-спектра (треугольники – линия  $915 \text{ см}^{-1}$ ) и спектра комбинационного рассеяния света (кубики – линия  $1134 \text{ см}^{-1}$ , ромбы – линия  $1160 \text{ см}^{-1}$ , кружки – линия  $1430 \text{ см}^{-1}$ ).  
Сплошная линия – результат теоретического расчета реакции

При решении системы уравнений (1) следует иметь в виду, что слагаемые со знаком '+' в правой части системы уравнений оценивают образование молекул с массой  $m$  и, с другой стороны, слагаемые со знаком '-' оценивают исчезновение молекул с массой  $m$ . Плотности распределения по массам молекул  $\alpha_i^{am}(t, m)$  и  $\alpha_j^{ep}(t, m)$  связаны, соответственно, с объемными плотностями блоков ТЭТА, обозначенными величинами  $n_i^{am}(t, m)$ , и с объемными плотностями блоков эпоксиды, обозначенными величинами  $n_j^{ep}(t, m)$ . Эти связи представим следующими выражениями

$$n_i^{am}(t, m_2) - n_i^{am}(t, m_1) = \int_{m_1}^{m_2} \alpha_i^{am}(t, m) dm, \quad (2)$$

$$n_j^{ep}(t, m_2) - n_j^{ep}(t, m_1) = \int_{m_1}^{m_2} \alpha_j^{ep}(t, m) dm. \quad (3)$$

Рассматривая весь интервал распределения по массе  $m$ , получаем

$$n_i^{am}(t, \infty) = \int_0^{\infty} \alpha_i^{am}(t, m) dm = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_i^{am}(t, m) dm, \quad (4)$$

$$n_j^{ep}(t, \infty) = \int_0^{\infty} \alpha_j^{ep}(t, m) dm = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_j^{ep}(t, m) dm. \quad (5)$$

При задании значений объемных плотностей блоков  $n_i^{am}(t, \infty)$  и  $n_j^{ep}(t, \infty)$  будут использоваться результаты решения кинетической системы уравнений отверждения, в которой эти величины обозначены, соответственно,  $n_i^{am}$  и  $n_j^{ep}$ . Правомерность такого способа задания величин  $n_i^{am}(t, \infty)$  и  $n_j^{ep}(t, \infty)$  продемонстрируем на преобразовании 2-го уравнения в системе уравнений (1). Проинтегрировав это уравнение по массе  $m$  на интервале от  $-\infty$  до  $+\infty$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \alpha_i^{am}(t, m)}{\partial t} dm = \sum_{j=0}^1 K_{(i-1)j} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_{i-1}^{am}(t, m_1) \alpha_j^{ep}(t, m - m_1) dm_1 dm - \sum_{j=0}^1 K_{ij} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_i^{am}(t, m) \alpha_j^{ep}(t, m_1) dm_1 dm$$

получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_i^{am}(t, m) dm = \sum_{j=0}^1 K_{(i-1)j} \left( \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_{i-1}^{am}(t, m_1) dm_1 \right) \left( \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_j^{ep}(t, \xi) d\xi \right) - \sum_{j=0}^1 K_{ij} \left( \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_i^{am}(t, m) dm \right) \left( \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_j^{ep}(t, m_1) dm_1 \right).$$

С использованием выражений (5)–(6) это уравнение следует записать в виде

$$\frac{\partial n_i^{am}(t, \infty)}{\partial t} = \sum_{j=0}^1 K_{(i-1)j} n_{i-1}^{am}(t, \infty) n_j^{ep}(t, \infty) - \sum_{j=0}^1 K_{ij} n_i^{am}(t, \infty) n_j^{ep}(t, \infty).$$

Полученное уравнение полностью совпадает с кинетическим уравнением отверждения [28]. Аналогичным способом могут быть получены остальные уравнения системы (2).

Задание граничных условий (начального распределения) для решения системы уравнений ММР (2) сопровождалось следующими рассуждениями. Так как смола – это не определенная молекула, а набор молекул, то, согласно ее химической формуле (рис. 4), число  $n$ , в общем случае, произвольно.

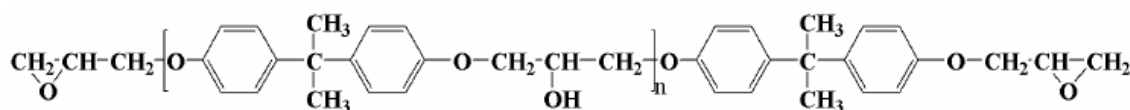


Рис. 4. Химическая формула эпоксидной смолы

В нашем случае этот набор молекул ограничен двумя их типами: с массой, соответствующей числу  $n=0$ , и с массой, соответствующей числу  $n=1$ . Это ограничение опирается на результаты хроматограммы ММР эпоксидной смолы [28]. Пики на рис. 5 соответствуют разным фракциям смолы, проходящим через колонку прибора. Площадь под кривой соответствует массе фракции. В качестве внутреннего стандарта для калибровки молекулярной массы использовался полистирол. К смоле относятся только 2 пика: пик 1 соответствует массе фракции с номером  $n=0$  в формуле смолы, пик 2 соответствует фракции с номером  $n=1$ . Пики, соответствующие молекулярной массе  $n=2$  и более, не обнаружены при данных параметрах измерения.

#### Описание полученных результатов

Численное значение начального распределения молекулярных масс (ММ) молекул определялось на основе экспериментальных данных. Представленная в работе [28] хроматограмма эпоксидной смолы без отвердителя показывает, что количество молекул с  $n=0$  составляет 96 %, а молекул с  $n=1$  – 4 %. В этом случае средняя ММ смолы должна быть равна 351, что значительно меньше, чем средняя масса, определенная по химической активности методом титрования (по количеству эпоксидных групп на молекулу), равная 374. Если принять, что кроме  $n=0$  и  $n=1$  других молекул нет, как показывает хроматограмма, и рассчитывая их массовое соотношение, исходя из средней массы смолы, то получаем, что молекулы с  $n=0$  составляют 88 % и молекулы с  $n=1$  – 12 %. С другой стороны, часть концевых эпоксидных групп может не определяться химически и тогда измерения ММ по активности эпоксидных групп дают завышенное значение ММ, что и наблюдается. Исходя из результатов двух методов для расчета принималось, что молекул с  $n=0$  в смоле 90 % и молекул с  $n=1$  – 10 % с точностью оценки 5 %.

Для определения плотностей распределения  $\alpha_i^{am}(t, m)$  и  $\alpha_j^{ep}(t, m)$  при решении системы уравнений (1) использовались граничные условия, опирающиеся на результаты хроматограммы ММР эпоксидной смолы с различной концентрацией отвердителя и данные спектроскопии комбинационного рассеяния света, инфракрасной спектроскопии и вязкости реакционной смеси. В качестве начального распределения молекулярных масс компонент реакции использовалось гауссово распределение с параметрами:  $\alpha_0^{am}(t=0, m_1)=146$  а.е.м.,  $\alpha_0^{ep}(t=0, m_1)=340$  а.е.м. и  $\alpha_1^{ep}(t=0, m_1)=624$  а.е.м. Полуширина пиков хроматограммы была использована для определения полуширины разброса молекулярной массы при начальном распределении, что равнялось 25 а.е.м.

Доля молекул ТЭТА во фракции составляла 25 %, а доли молекул эпоксидов с  $i=0$  и  $i=1$  составляли, соответственно, 67,5 % и 7,5 %. Решения получены с шагом по массе, равным 5 а.е.м, и с шагом по времени, равным 0,25 мин на интервале от 0 до 500 мин. Плотности распределения количества молекул по массам представлены на рис. 5 и 6 в выборочные моменты времени.

График 5, а показывает распределение молекул исходного непрореагировавшего амина со временем реакции. Количество таких молекул уменьшается со временем, как и ожидалось. График 5, б показывает изменение ММР макромолекул, содержащих фрагмент молекулы амина, соединенный с 6 фрагментами эпоксидов, со временем реакции. Левый край распределения соответствует макромолекуле, состоящей из одного фрагмента амина с 6 фрагментами эпоксидов (ММ=2186).

Более высокая ММ соответствует макромолекулам с дополнительно присоединёнными молекулами аминов и эпоксидов. Неожиданным является то, что макромолекул, содержащих фрагмент молекул амина, связанный с 6 фрагментами молекулы эпоксидов, достаточно много и их количество сравнимо с количеством более высокомолекулярных продуктов реакции. Объяснением такого феномена является относительно высокая подвижность молекул мономеров, которые на начальном этапе реакции обеспечивают высокую скорость реакции между собой. В дальнейшем ходе реакции ММР таких молекул распространяется на более высокие ММ, что соответствует общей тенденции роста ММ.

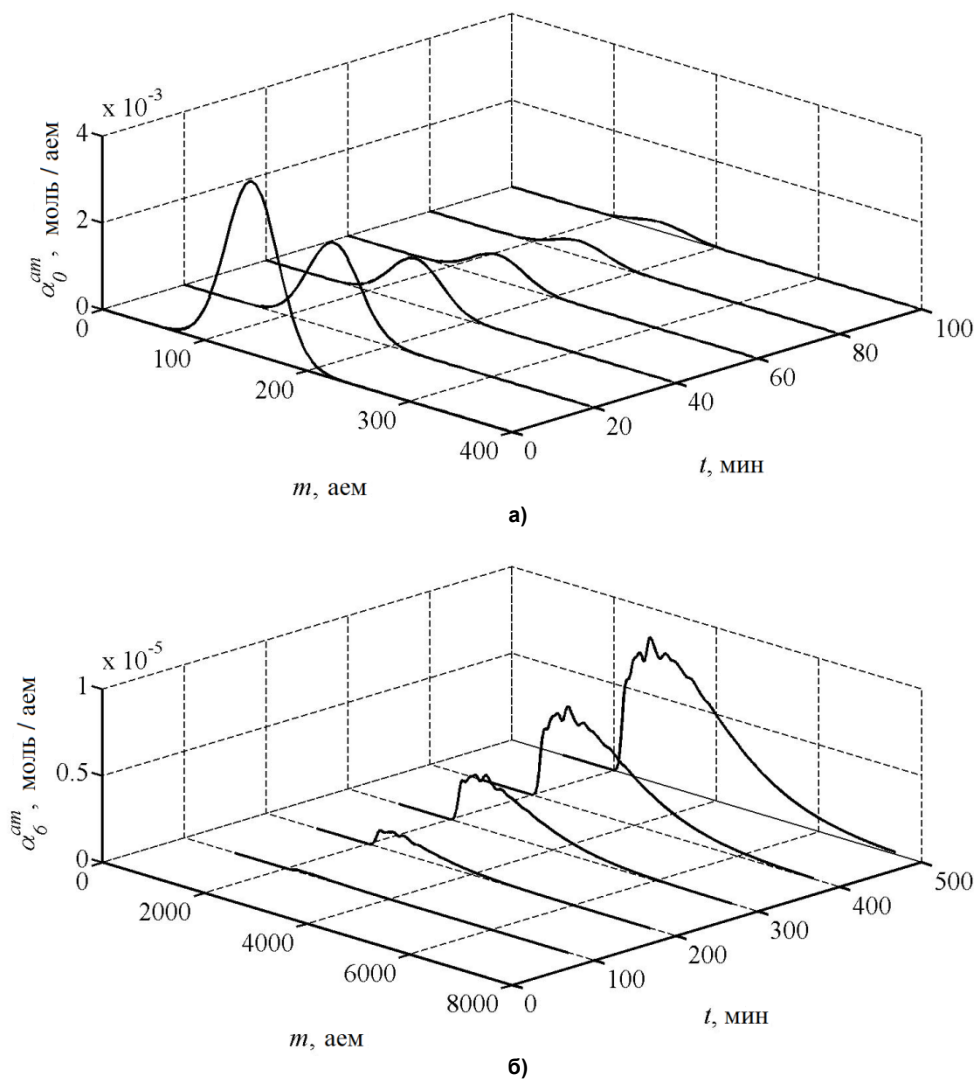


Рис. 5. Плотности распределения по массам у блоков ТЭТА с 0 (а) и 6 (б) химическими связями

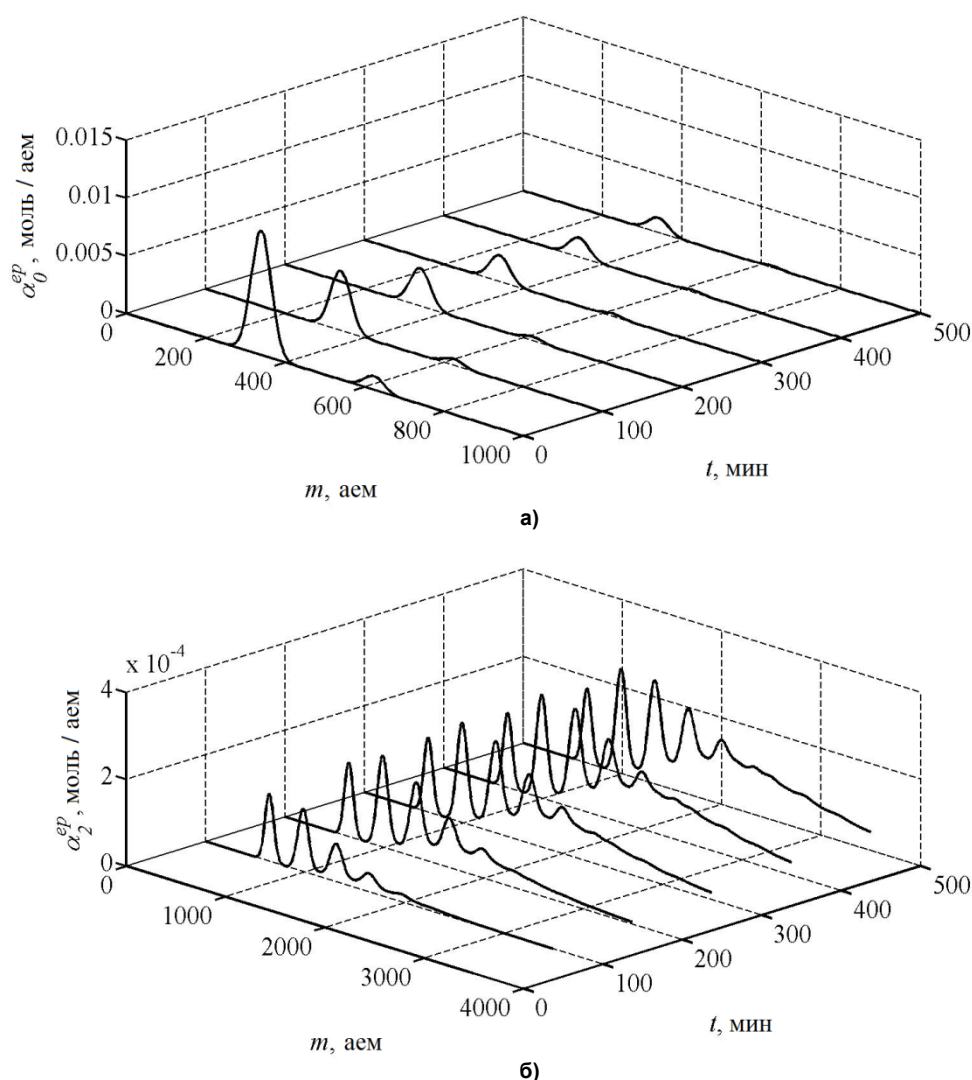


Рис. 6. Плотности распределения по массам у блоков эпоксида с 0 (а) и 2 (б) химическими связями

График 6, а показывает распределение молекул исходных непрореагировавших эпоксилов со временем реакции. Происходит ожидаемое уменьшение количества таких молекул со временем реакции. График 6, б показывает ММР макромолекул, содержащих молекулы эпоксида с 2 присоединенными молекулами амина. Первый максимум соответствует макромолекуле с одним фрагментом эпоксида и двумя фрагментами амина (ММ=632). Во время реакции количество таких молекул находится в динамическом равновесии и практически не меняется, хотя количество макромолекул с большими ММ растет в процессе реакции, как это видно по росту высокомолекулярного крыла кривой на графике.

Такое динамическое равновесие сохраняется до конца рассматриваемой реакции, когда скорость реакции замедляется вследствие вязкости смеси и перехода композиции в состояние деформируемого твердого тела [28]. Таким образом, в отвержденной композиции можно ожидать присутствие значительного числа данных макромолекул. Вследствие низкой ММ данных макромолекул при возможности испарения компонентов композиции в вакуум процесс испарения может происходить после окончания реакции отверждения.

### Заключение

Решение разработанных ранее уравнений, описывающих кинетику отверждения композиционного материала на основе эпоксидного связующего, позволило построить математическую модель для получения молекулярно-массового распределения промежуточных продуктов химиче-



ской реакции. Полученные данные дополняют информацию о механизмах образования макромолекул в композите на всем интервале времени реакции полимеризации.

*Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 12-08-00970-а и № 14-08-9611-р\_урал-а.*

### Литература

1. Кинетика отверждения эпоксидиановых олигомеров м-фенилендиамином в адиабатическом режиме / Х.А. Арутюнян, С.П. Давтян, Б.А. Розенберг, Н.С. Ениколопян // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1975. – Т. 17, № 2. – С. 289–294.
2. Закономерности отверждения эпоксидных олигомеров диаминами в условиях распространения фронта реакции / С.П. Давтян, Х.А. Арутюнян, К.Г. Шкадинский и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1977. – Т. 19, № 12. – С. 2726–2730.
3. Куц, П.П. Роль протонодонорных соединений в иницировании полимеризации эпоксидных соединений третичными аминами / П.П. Куц, Б.А. Комаров, Б.А. Розенберг // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1979. – Т. 21, № 8. – С. 1697–1703.
4. Иржак, В.И. Сетчатые полимеры / В.И. Иржак, Б.А. Розенберг, Н.С. Ениколопян. – М.: Наука, 1979. – 184 с.
5. Болотина, К.С. О кинетике отверждения полимерных связующих / К.С. Болотина, Б.А. Мурашов, В.Г. Тарасов // Механика композитных материалов. – 1980. – № 4. – С. 749–752.
6. Взаимное влияние реакций полимеризации и конденсации при отверждении эпоксидных олигомеров аминами / И.И. Мутин, П.П. Куц, Б.А. Комаров и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1980. – Т. 22, № 8. – С. 1828–1833.
7. Влияние модификаторов на процессы гелеобразования и стеклования при отверждении эпоксидных олигомеров / Ю.М. Будник, В.Г. Хозин, П.Г. Бабаевский и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1981. – Т. 23, № 2. – С. 354–358.
8. Эстрина, Г.А. Кинетика и механизм сополимеризации фенилглицидилового эфира с  $\epsilon$ -капролактоном под действием анилина / Г.А. Эстрина, С.И. Давтян, Б.А. Розенберг // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1981. – Т. 23, № 2. – С. 444–450.
9. Чернин, И.З. Эпоксидные полимеры и композиции / И.З. Чернин, Ф.М. Смехов, Ю.В. Жердев. – М.: Химия, 1982. – 232 с.
10. Mertz, E. Application of FT-IR and NMR to epoxy resins / E. Mertz, J.L. Koenig // Advances in Polymer Science. – 1986. – V. 75. – P. 73–112.
11. Особенности процесса отверждения органопластиков на основе эпоксидных смол / Э.А. Давадян, Л.Л. Иванова, Л.А. Дубинина и др. // Механика композитных материалов. – 1986. – № 6. – С. 1120–1125.
12. Анизотропия вязкоупругих свойств слоистых металло-органопластиков / Э.А. Давадян, Т.И. Пономарева, В.И. Иржак и др. // Механика композитных материалов. – 1990. – № 5. – С. 771–775.
13. Малкин, А.Я. Химическое формование полимеров / А.Я. Малкин, В.П. Бегишев. – М.: Химия, 1991. – 240 с.
14. Poisson, N. Near- and mid-infrared spectroscopy studies of an epoxy reactive system / N. Poisson, G. Lachenal, H. Sautereau // Vibrational spectroscopy. – 1996. – V.12. – P. 237–247.
15. Энтелис, С.Г. Реакционноспособные олигомеры и их распределение по типу функциональности / С.Г. Энтелис // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 7. – С. 59–66.
16. Kondyurin, A. Polymerization Processes of Epoxy Matrix Composites under Simulated Free Space Conditions / A. Kondyurin, B. Lauke, E. Richter // High Performance Polymers. – 2004. – V. 16. – P. 163–175.
17. Steven, S. Mechanistic modeling of the reaction kinetics of phenyl glycidyl ether (PGE) + aniline using heat flow and heat capacity profiles from modulated temperature DSC / S. Steven, V.M. Bruno // Thermochimica Acta. – 2004. – V. 411, N. 2. – P. 149–169.
18. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю.С. Зайцев, Ю.С. Кочергин, М.К. Пактер, Р.В. Кучер. – Киев: Наукова думка, 1990. – 200 с.

19. Влияние молекулярной массы и молекулярно-массового распределения на реологические свойства эпоксидных олигомеров / П.В. Суриков, А.Н. Трофимов, Е.И. Кохан и др. // Вестник МИТХТ. – 2009. – Т. 4, № 5. – С. 87–90.
20. Влияние молекулярных характеристик эпоксидных олигомеров и их смесей на реологические свойства / П.В. Суриков, А.Н. Трофимов, Е.И. Кохан и др. // Пластические массы. – 2009. – № 9. – С. 3–7.
21. Особенности реокинетики процесса отверждения диановых эпоксидных олигомеров промышленных марок аминным отвердителем / И.Д. Симонов-Емельянов, А.Ю. Зарубина, А.Н. Трофимов и др. // Вестник МИТХТ. – 2010. – Т. 5, № 3. – С. 102–107.
22. Кочнова, З.А. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты / З.А. Кочнова, Е.С. Жаворонок, А.Е. Чалых. – М.: Пэйнт-Медиа, 2006. – 200 с.
23. Влияние молекулярной массы диановых эпоксидных олигомеров промышленных марок на кинетику усадки при отверждении / И.Д. Симонов-Емельянов, Н.В. Апекумов, А.Н. Трофимов и др. // Вестник МИТХТ. – 2011. – Т. 6, № 4. – С. 89–92.
24. Курочкин, С.А. Расчет молекулярно-массового распределения сверхразветвленных макромолекул, синтезируемых методом «живой» трехмерной радикальной полимеризации / С.А. Курочкин // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2010. – Т. 52, № 2. – С. 360–368.
25. Хаддаж, М. Теоретическое исследование эмульсионной полимеризации стирола. Влияние исходной дисперсности системы на молекулярно-массовое распределение полистирола / М. Хаддаж, Г.И. Литвиненко, И.А. Грицкова // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2011. – Т. 53, № 5. – С. 808–816.
26. Хасанов, А.А. К методологии расчета молекулярно-массового распределения полимеров / А.А. Хасанов, В.А. Ефимов // Научно-технический вестник Поволжья. – 2013. – № 1. – С. 67–70.
27. Расчет и анализ молекулярно-массового распределения полимера, синтезированного в каскаде реакторов смешения на полицентровом катализаторе / Г.В. Мануйко, Г.А. Аминова, Д.В. Башкиров и др. // Теоретические основы химической технологии. – 2012. – Т. 46, № 1. – С. 61–68.
28. Kondyurin, A. Combinatory model of curing process in epoxy composite / A. Kondyurin, L.A. Komar, A.L. Svistkov // Composites, Part B: Engineering. – 2012. – V. 43, № 2. – P. 616–620.

**Комар Людмила Андреевна** – старший научный сотрудник, кандидат физико-математических наук, Институт механики сплошных сред УрО РАН. 614013, Пермь, ул. Королева, 1. E-mail: komar@icmm.ru.

**Свистков Александр Львович** – заведующий лабораторией, доктор физико-математических наук, Институт механики сплошных сред УрО РАН. 614013, Пермь, ул. Королева, 1. E-mail: svistkov@icmm.ru

**Кондюрин Алексей Викторович** – старший научный сотрудник, кандидат технических наук, Школа физики, Университет Сиднея, Австралия. E-mail: kondyurin@bk.ru

*Поступила в редакцию 21 февраля 2014 г.*

## MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF INTERMEDIATE PRODUCTS OF CURED EPOXY COMPOSITES

L.A. Komar, Institute of continuous media mechanics of UB RAS, Perm, Russian Federation, komar@icmm.ru

A.L. Svistkov, Institute of continuous media mechanics of UB RAS, Perm, Russian Federation, svistkov@icmm.ru

A.V. Kondyurin, School of Physics, University of Sydney, Sydney, Australia, kondyurin@bk.ru

We propose a new approach to mathematical modeling of the formation kinetics of molecular weight distribution, which allows us to describe the polymerization mechanism of bifunctional epoxy resin and six-functional triethylenetetramine.

*Keywords: epoxy, amine hardener, curing, kinetic model, molecular weight, molecular weight distribution.*

### References

1. Arutjunjan H.A., Davtjan S.P., Rozenberg B.A., Enikolopjan N.S. [Curing Kinetics of Epoxidian M-phenylene Oligomers in the Adiabatic Regime]. *Vysokomolekuljarnye soedinenija, Serija A* [Polymer Science], 1975, vol. 17, no. 2, pp. 289–294. (in Russ.)
2. Davtjan S.P., Arutjunjan H.A., Shkadinskij K.G., Rozenberg B.A., Enikolopjan N.S. [Laws of Curing Epoxy Oligomers by Means of Diamines in the Spread of the Reaction Front]. *Vysokomolekuljarnye soedinenija, Serija A* [Polymer Science], 1977, vol. 19, no. 12, pp. 2726–2730. (in Russ.)
3. Kushh P.P., Komarov B.A., Rozenberg B.A. [Role of Proton Compounds in Initiation of the Polymerization of Epoxy Compounds by Means of Tertiary Amines]. *Vysokomolekuljarnye soedinenija, Serija A* [Polymer Science], 1979, vol. 21, no. 8, pp. 1697–1703. (in Russ.)
4. Irzhak V.I., Rozenberg B.A., Enikolopjan N.S. *Setchatye polimery* [Cross-linked Polymers]. Moscow, Science, 1979. 184 p.
5. Bolotina K.S., Murashov B.A., Tarasov V.G. [About the Kinetics of Curing Polymer Binders]. *Mehanika kompozitnyh materialov* [Mechanics of Composite Materials], 1980, no. 4, pp. 749–752. (in Russ.)
6. Mutin I.I., Kushh P.P., Komarov B.A., Arutjunjan H.A., Smirnov Ju.N., Davtjan S.P., Rozenberg B.A. [Mutual Influence of Polymerization and Condensation Reactions During the Curing of Epoxy Oligomers by Means of Amines]. *Vysokomolekuljarnye soedinenija, Serija A* [Polymer Science], 1980, vol. 22, no. 8, pp. 1828–1833. (in Russ.)
7. Budnik Ju.M., Hozin V.G., Babaevskij P.G., Chalyh A.E., Voskresenskij V.A. [The Influence of Modifiers on the Gelation and Vitrification Processes under Curing of Epoxy Oligomers]. *Vysokomolekuljarnye soedinenija, Serija A* [Polymer Science], 1981, vol. 23, no. 2, pp. 354–358. (in Russ.)
8. Jestrina G.A., Davtjan S.I., Rozenberg B.A. [Kinetics and Mechanism of the Copolymerization of Phenylglycidyl ether with E-caprolactone under the Action of Aniline]. *Vysokomolekuljarnye soedinenija, Serija A* [Polymer Science], 1981, vol. 23, no. 2, pp. 444–450. (in Russ.)
9. Chernin I.Z., Smehov F.M., Zherdev Ju.V. *Jepoksidnye polimery i kompozicii* [Epoxy Polymers and Compositions]. Moscow, Chemistry, 1982. 232 p.
10. Mertz E., Koenig J.L. Application of FT-IR and NMR to epoxy resins. *Advances in Polymer Science*, 1986, vol. 75, pp. 73–112.

11. Davadjan Je.A., Ivanova L.L., Dubinina L.A., Kushh P.P., Irzhak V.I., Rozenberg B.A. [Features of Curing of Organic Plastics on the Foundation of Epoxy Resin]. *Mehanika kompozitnyh materialov* [Mechanics of Composite Materials], 1986, no. 6, pp. 1120–1125. (in Russ.)
12. Davadjan Je.A., Ponomareva T.I., Irzhak V.I., Kozhina V.A., Chernov Ju.P., Malkin A.Ja., Rozenberg B.A. [Anisotropy of the Viscoelastic Properties of Layered Metal-organic Plastics]. *Mehanika kompozitnyh materialov* [Mechanics of Composite Materials], 1990, no. 5, pp. 771–775. (in Russ.)
13. Malkin A.Ja., Begishev V.P. *Himicheskoe formovanie polimerov* [Chemical Forming Polymers]. Moscow, Chemistry, 1991. 240 p.
14. Poisson N., Lachenal G., Sautereau H. Near- and Mid-infrared Spectroscopy Studies of an Epoxy Reactive System. *Vibrational spectroscopy*, 1996, vol.12, pp. 237–247.
15. Jentelis S.G. [Reactive Oligomers and Their Distribution with Respect to the Functionality Type]. *Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal* [Soros Educational Journal], 1996, no. 7, pp. 59–66. (in Russ.)
16. Kondyurin A., Lauke B., Richter E. Polymerization Processes of Epoxy Matrix Composites under Simulated Free Space Conditions. *High Performance Polymers*, 2004, vol. 16, pp. 163–175.
17. Steven S., Bruno V.M. Mechanistic Modeling of the Reaction Kinetics of Phenyl Glycidyl Ether (PGE) + Aniline Using Heat Flow and Heat Capacity Profiles from Modulated Temperature DSC. *Thermochimica Acta*, 2004, vol. 411, no. 2, pp.149–169.
18. Zajcev Ju.S., Kochergin Ju.S., Pakter M.K., Kucher R.V. *Jepoksidnye oligomery i kleevyje kompozicii* [Epoxy Oligomers and Adhesive Compositions]. Kiev, Naukova dumka, 1990. 200 p.
19. Surikov P.V., Trofimov A.N., Kohan E.I., Shheulova L.K., Simonov-Emelianov I.D. Influence of Molecular Weight and Molecular Weight Distribution on the Rheological Properties of Epoxy Oligomers. *Fine Chemical Technologies*, 2009, vol. 4, no. 5, pp. 87–90.
20. Surikov P.V., Trofimov A.N., Kohan E.I., Simonov-Emelianov I.D., Shheulova L.K., Kandyryn L.B. [Influence of Molecular Characteristics of Epoxy Oligomers and Their Mixtures on Rheological Properties]. *Plasticheskie massy* [Plastics], 2009, no. 9, pp. 3–7. (in Russ.)
21. Simonov-Emelianov I.D., Zarubina A.J., Trofimov A.N., Surikov P.V., Shheulova L.K. Rheokinetics Curing of Epoxy Oligomers Produced by Industry with Amine Hardener. *Fine chemical technologies*, 2010, vol. 5, no. 3, pp. 102–107.
22. Kochnova Z.A., Zhavoronok E.S., Chalyh A.E. *Jepoksidnye smoly i otverditeli: promyshlennye produkty* [Epoxy Resins and Curing Agents: Industrial Products]. Moscow, Paint-Media, 2006. 200 p.
23. Simonov-Emelianov I.D., Apeksimov N.V., Trofimov A.N., Surikov P.V., Homjakov A.K. [Influence of Molecular Weight Bisphenol Epoxy Oligomers of Industrial Brands on the Kinetics of Shrinkage During Curing]. *Vestnik MITHT* [Fine Chemical Technologies], 2011, vol. 6, no. 4, pp. 89–92. (in Russ.)
24. Kurochkin S.A. Calculation of the Molecular-Mass Distribution for Hyperbranched Macromolecules Synthesized by Living Three-Dimensional Radical Polymerization. *Polymer Science, Series B*, 2010, vol. 52, no. 2, pp. 109–117.
25. Haddazh M., Litvinenko G.I., Grickova I.A. A Theoretical Study of the Emulsion Polymerization of Styrene: the Effect of the Initial Dispersion of the System on the Molecular–mass Distribution of Polystyrene. *Polymer Science, Series B*, 2011, vol. 53, no. 5, pp. 283–291.
26. Hasanov A.A., Efimov V.A. [To the Methodology of Calculation of Molar Mass Distribution of Polymers]. *Nauchno-tehnicheskij vestnik Povolzh'ja* [Scientific and Technical Herald of Volga], 2013, no. 1, pp. 67–70. (in Russ.)
27. Manuiko G.V., Aminova G.A., Bashkirov D.V., Dyakonov G.S., Farakshina J.I., Semenova I.O., Gerke R.A. Calculating and Analyzing the Molecular Weight Distribution of a Polymer Synthesized over a Multisite Catalyst in a Cascade of Stirred Reactors. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2012, vol. 46, no. 1, pp. 55–62.
28. Kondyurin A., Komar L.A., Svistkov A.L. Combinatory Model of Curing Process in Epoxy Composite. *Composites, Part B: Engineering*, 2012, vol. 43, no. 2, pp. 616–620.

Received 21 February 2014

## ЭНТАЛЬПИЯ ГИДРАТАЦИИ ПРОСТЫХ АНИОНОВ ГАЛОГЕНОВ

А.Г. Рябухин

В работе предложены модели расчета стандартной энтальпии образования простых анионов в газовой фазе и в водном растворе, стандартной энтальпии гидратации анионов. Возможности моделей проиллюстрированы на примере галид-ионов. Сделаны прогнозные вычисления термодимических характеристик для астатид-иона. Полученные величины энтальпий образования газообразных анионов позволили рассчитать для атомов галогенов корректные значения сродства к электрону.

*Ключевые слова:* анион, галиды, энтальпия образования иона, энтальпия гидратации, радиус «водного» аниона, сродство к электрону.

**Введение**

В работе [1] предложено информативное деление элементов с учетом внешнего и предвнешнего электронного строения простых ионов в системе «период-группа»

Второй период – начальные элементы  $\Theta_{\text{нач}}$  ( $\text{Li}^+ \dots \text{F}^-; 1s^2 \dots 1s^2 2s^2 p^6$ ) характеризуют группу в общем: щелочные, щелочноземельные, ..., халькогены, галогены.

Третий период – связующие  $\Theta_{\text{св}}$  ( $\text{Na}^+ \dots \text{Cl}^-; 2s^2 p^6 \dots 2s^2 p^6 3s^2 p^6$ ) объединяют свойства подгрупп А и В ( $\text{S}^{6+} 2s^2 p^6 3s^2 p^6 - \text{Cr}^{6+} 2s^2 p^6 3s^2 p^6$ ).

Периоды 4–7 – полные электронные аналоги  $\Theta_{\text{пан}}$  в подгруппах (1А:  $\text{K}^+ \dots \text{Fr}^+; 2s^2 p^6 3s^2 p^6 \dots 5s^2 p^6 6s^2 p^6$ ; 7А:  $\text{Br}^- \dots \text{At}^-; 2s^2 p^6 3s^2 p^6 4s^2 p^6 \dots 4s^2 p^6 5s^2 p^6 6s^2 p^6$ ).

Такое деление позволяет предположить, что  $\Theta_{\text{св}}$  (тем более  $\Theta_{\text{нач}}$ ) не должны образовывать монотонных зависимостей, основанных на свойствах  $\Theta_{\text{пан}}$ . Это количественно показано в той же работе на примере вычисления энтальпии образования газообразных катионов щелочных металлов. Для этого было использовано уравнение, аналогичное уравнению для расчета энтальпии кристаллической решетки путем замены межструктурного расстояния на радиус иона.

Полученные результаты открывают путь для решения более сложной задачи: зависимости некоторых свойств простых анионов от их радиусов.

В расчетах энтальпия – в кДж·моль<sup>-1</sup>, расстояние – в ангстремах (10<sup>-8</sup> см).

**Стандартная энтальпия образования газообразных галид-ионов**

В работе [1] для расчетов использовано модифицированное уравнение расчета энтальпии кристаллической решетки. Для галид-ионов используем  $r^\circ(\Gamma^-)$ .

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\Gamma^-, \Gamma) &= \Delta H_0 + \Delta H_{\text{вз}} = 83,581728 \cdot z^2 \cdot f_1 - 103,19053 \cdot A_M \cdot \text{кч} \cdot z \cdot f_2 \cdot (r^\circ)^{-1} = \\ &= 83,581728 \cdot 1 \cdot 0,7320508 - 103,19053 \cdot 1,747565 \cdot 6 \cdot 1 \cdot 0,4714045 \cdot (r^\circ)^{-1} = \\ &= 61,186 - 510,0564 \cdot (r^\circ)^{-1}. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $z = 1$ ; внешней структуре иона  $s^2 p^6$  соответствует  $\text{кч} = 6$  и  $A_M = 1,747565$  (NaCl).

$$f_1 = f_{\text{ОЦК}} \cdot f_{\text{ГЦК}} = 2(\sqrt{3} - 1) \frac{1}{2} = 0,7320508.$$

$$f_2 = f_{\text{ОЦК}} \cdot f_{\text{ГЦК}} = \frac{1}{3} \sqrt{2} = 0,4714045.$$

Исходные (справочные) данные и результаты вычислений приведены в табл. 1.

Энтальпия образования газообразных галид-ионов

	$\Gamma^-$	$r^\circ(\Gamma^-), [2]$	$-\Delta_f H^\circ(\Gamma^-, \Gamma), [3, 4]$	$-\Delta H_{вз}, \text{ ур. (1)}$	$-\Delta_f H^\circ(\Gamma^-, \Gamma), \text{ ур. (1)}$
	1	2	3	4	5
1	$\text{Cl}^-$	1,69182	233,670±0,155	301,484	240,298
2	$\text{Br}^-$	1,81898	219,037±0,199	280,408	219,222
3	$\text{I}^-$	1,98995	195,035±0,176	256,316	195,130
4	$\text{At}^-$	2,05844	187,00±2,51	247,788	(186,602)

Сравнение величин (колонки 3 и 5) показывает хорошее согласие для ионов элементов полных электронных аналогов ( $\text{Br}^- \dots \text{At}^-$ ). Связующий элемент ( $\text{Cl}^-$ ) имеет слишком большое отклонение от экспериментальной величины ( $\Delta = +6,628$ ).

**Стандартная энтальпия образования галид-ионов в водном растворе**

В 1923 г. индийский ученый Вазашерна из рефрактометрических измерений растворов солей щелочных и щелочноземельных металлов вычислил радиусы ионов. В 1926 г. Гольдшмидт использовал эти «водные» радиусы  $\text{F}^-$  и  $\text{O}^{2-}$  как кристаллические и составил первую систему ионных радиусов. Его многочисленные последователи, создававшие подобные системы использовали в качестве достоверно известного радиус  $\text{O}^{2-}$  от 1,32 до 1,46. В результате в разных системах приводятся разные радиусы анионов.

Любые частицы, имеющие заряд, взаимодействуют с полярными молекулами воды. В электромагнитном поле аниона они ориентируются положительным концом диполя, т. е. выступают в роли катиона с радиусом 1,383 [2]. Водные радиусы анионов можно рассчитать по уравнению [2]

$$r_A = \frac{r_K \cdot r_D \cdot r_A^\circ}{r_K \cdot r_D - (r_A^\circ)^2} \tag{2}$$

Простые анионы имеют внешнее электронное строение  $s^2p^6$ , формирующее вокруг себя октаэдрическое окружение, которому соответствует дебаевский радиус

$$r_D = r_D^\circ(\text{NaCl}) \cdot \left(1 + \sqrt{z^2 - 1}\right) \cdot f_D \tag{3}$$

Для галид-ионов  $r_D = 31,45393$ ,  $r_D^\circ(\text{NaCl}) = 18,159935$ ;  $f_D = \sqrt{3}$ .

Например, водный радиус  $\text{Cl}^-$

$$r_{\text{Cl}^-, \text{p-p}} = \frac{1,383 \cdot 31,45393 \cdot 1,69182}{1,383 \cdot 31,45393 - (1,69182)^2} = \frac{43,500785 \cdot 1,69182}{43,500785 - 2,862255} = 1,81098.$$

Водные радиусы галид-ионов приведены в табл. 2 (колонка 3). Теперь можно вывести в аналитической форме уравнение для расчета энтальпии образования галид-ионов в водном растворе. В работе [2] получено  $\Delta_f H^\circ(\text{H}^+, \text{p-p}, 298) = 406,025 \pm 0,008$ .

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\Gamma^-, \text{p-p}) &= 406,025 + \Delta H_0 + \Delta H_{вз} = \\ &= 406,025 + 83,581728 \cdot 1 \cdot 1,325825 - 103,19053 \cdot 1,747565 \cdot 6 \cdot 1 \cdot 1,160941 \cdot r_B^{-1} = \\ &= 406,025 + 110,815 - 1256,130 \cdot r_B^{-1} = 516,840 - 1256,130 \cdot r_B^{-1}. \end{aligned} \tag{4}$$

$$f_1 = f_{\text{ГЦК}} \cdot f_{\text{ОЦК}} = \frac{3\sqrt{2}}{4} \left(1 + \frac{1}{4}\right) = 1,325825;$$

$$f_2 = f_{\text{ОЦК}} \cdot f_{\text{ГЦК}} = 4 \left(\frac{3\sqrt{3}}{4} - 1\right) \cdot \left[\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{3\sqrt{2}}{4} + 1\right)\right]^{-1} = 1,160941.$$

Результаты расчетов по уравнению (4) помещены в табл. 2.

Таблица 2

## Энтальпия образования галид-ионов в водном растворе

	$\Gamma^-$	$r^\circ(\Gamma^-)$ , [2]	$r_B$ , ур. (2)	$-\Delta_f H^\circ(\Gamma^-, p-p)$ , [5]	$-\Delta H_{B3}$ , ур. (4)	$-\Delta_f H^\circ(\Gamma^-, p-p)$ , ур. (4)
	1	2	3	4	5	6
1	$\text{Cl}^-$	1,69182	1,81098	167,080±0,088	693,619	176,779
2	$\text{Br}^-$	1,81898	1,96822	121,50±0,15	638,206	121,366
3	$\text{I}^-$	1,98995	2,18924	56,90±0,10	573,775	56,935
4	$\text{At}^-$	2,05844	2,28058	отс.	550,794	33,954

Сравнение величин в колонках 4 и 6 показывает, что данные для полных электронных аналогов хорошо согласуются, для иона связующего элемента – отсутствие согласия ( $\Delta = +9,699$ ). Хорошее согласие данных для  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  позволило сделать предсказательное вычисление  $\Delta_f H^\circ(\text{At}^-, p-p) = -33,954$ .

**Стандартная энтальпия гидратации галид-ионов**

По определению энтальпии гидратации простого аниона

$$\Delta_r H(A^{z-}) = \Delta_f H^\circ(A^{z-}, p-p) - \Delta_f H^\circ(A^{z-}, r). \quad (5)$$

Это уравнение является проверочным для любой модели гидратации на ее адекватность. К сожалению, в справочной литературе имеется мало данных по  $\Delta_f H^\circ(A^{z-}, p-p)$  и полное отсутствие по  $\Delta_f H^\circ(A^{z-}, r)$  при  $z > 1$ , так как нет способов измерения второго и более сродства к электрону. Этот факт не снижает значимость уравнения (5) и аналогичных ему уравнений, например, для сложных анионов.

Уравнение для расчета энтальпии гидратации простых анионов по форме является таким же же, как для расчета энтальпии образования простых анионов в водном растворе (уравнение (4)), отличаясь только структурными коэффициентами.

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(\Gamma^-) &= 406,025 + 83,581728 \cdot 1^2 \cdot f_1 - 103,19053 \cdot 1,747565 \cdot 6 \cdot 1 \cdot f_2 \cdot r_B^{-1} = \\ &= 406,025 + 83,581728 \cdot 1,125 - 103,19053 \cdot 1,747565 \cdot 6 \cdot 1 \cdot 0,7320508 \cdot r_B^{-1}; \\ \Delta_r H^\circ(\Gamma^-) &= 500,054 - 792,0738 \cdot r_B^{-1}. \end{aligned} \quad (6)$$

$$f_1 = f_{\text{ОЦК}} \cdot f_{\text{ГЦК}} = \left(\frac{3}{2}\right)^2 \cdot \frac{1}{2} = 1,125;$$

$$f_2 = f_{\text{ОЦК}} \cdot f_{\text{ГЦК}} = 2(\sqrt{3} - 1) \frac{1}{2} = 0,7320508.$$

Результаты вычислений и исходные данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

## Энтальпия гидратации галид-ионов

	$\Gamma^-$ , $r^\circ(\Gamma^-)$ , [2]	$r_B$ , ур. (2)	$-\Delta_f H^\circ(\Gamma^-, p-p)$ , [5]	$-\Delta_f H^\circ(\Gamma^-, r)$ , [3, 4]	$\Delta_r H^\circ(\Gamma^-)$ , ур. (5)	$-\Delta H_{B3}$ , ур. (6)	$\Delta_r H^\circ(\Gamma^-)$ , ур. (6)
	1	2	3	4	5	6	7
1	$\text{Cl}^-$ 1,69182	1,81098	167,080±0,088	233,670±0,155	66,590± ±0,243	437,373	62,681
2	$\text{Br}^-$ 1,81898	1,96822	121,50±0,15	219,037±0,199	97,537± ±0,349	402,431	97,623
3	$\text{I}^-$ 1,98995	2,18924	56,90±0,10	195,035±0,176	138,135± ±0,276	361,803	138,251
4	$\text{At}^-$ 2,05844	2,28058	(33,954)	187,00±2,510	153,046± ±2,510	347,312	152,742

Из сравнения величин в колонках 5 и 7 следует, что для ионов элементов полных аналогов наблюдается хорошее согласие. Согласие для  $\text{At}^-$  подтверждает адекватность расчетов по уравнению (4). Для связующего элемента ( $\text{Cl}^-$ ) согласие отсутствует ( $\Delta = -3,909$ ). Еще большая несогласованность наблюдается для иона начального элемента ( $\text{F}^-$ ), для которого  $\Delta_f H^\circ(\text{F}^-, \text{г}) = -255,148$  и  $-\Delta_f H^\circ(\text{F}^-, \text{р-р}) = -335,35 \pm 0,65$ , то есть по уравнению (5)  $\Delta_r H^\circ(\text{F}^-) = -80,202 \pm 0,65$ . По уравнению (6) ( $r_{\text{в}}(\text{F}^-) = 1,34086$ )  $\Delta_r H^\circ(\text{F}^-) = -90,667$  ( $\Delta = |10,465|$ ). К тому же энтальпия гидратации имеет отрицательное значение в отличие от ионов остальных галогенов.

### Сродство к электрону

Важнейшими характеристиками для катионов являются потенциалы ионизации, для анионов – сродство к электрону. Для измерения сродства к электрону  $A$  используются методы поверхностной ионизации и фотоотрыва. Из расчетных методов наиболее важным является использование теоретического уравнения

$$\Delta_f H^\circ(\Gamma^-, \text{г}) = \Delta_f H^\circ(\Gamma^0, \text{г}) - FA - 6,1965. \quad (7)$$

Здесь  $F$  – постоянная Фарадея,  $96485,56 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $6,1965$  – энтальпия 1 моль электронов.

Так как энтальпия образования практически для всех элементов известна из анализа температурной зависимости давления пара [4], то расчет сродства к электрону определяется только величиной энтальпии образования аниона.

Для вычисления энтальпии образования газообразных анионов галогенов было успешно использовано модифицированное уравнение кристаллической решетки (уравнение (1) и табл. 1). Исходные данные и результаты расчетов по уравнению (7) приведены в табл. 4.

Таблица 4

Сродство атомов галогенов к электрону

	$\Gamma$	$\Delta_f H^\circ(\Gamma, \text{г}),$ [4]	$-\Delta_f H^\circ(\Gamma^-, \text{г}),$ (табл. 1)	$-(FA + 6,1965),$ ур. (7)	$A, \text{эВ},$ ур. (7)	$A, \text{эВ}$ [4]
	1	2	3	4	5	6
1	Cl	121,290±0,008	233,670±0,155	354,960±0,163	3,61470±0,00169	3,614±0,0001
2	Br	111,838±0,126	219,037±0,199	330,875±0,325	3,36508±0,00337	3,37
3	I	106,763±0,042	195,035±0,176	301,798±0,218	3,06371±0,00226	3,0±0,12
4	At	98,847±0,209	187,00±2,510	285,847±2,719	2,89839±0,02818	(2,8±0,2)

Сравнение величин в колонках 5 и 6 показывает их хорошее согласие, тем более что для брома это сопоставление различных данных, а для астата – полуэмпирический расчет. Это позволяет вычислять достаточно точные величины сродства к электрону.

### Заключение

Установлено, что стандартная энтальпия образования простого аниона в газовой фазе и водном растворе, а также стандартная энтальпия гидратации аниона могут быть найдены по уравнениям модели расчета стандартной энтальпии образования (разрушения) кристаллической решетки. Как и в базовой модели, термодимические характеристики (энтальпия образования иона, энтальпия гидратации) являются функциями структуры, а именно – радиуса иона и структурных коэффициентов. Результаты расчетов по уравнениям моделей представлены на примере галид-ионов. Для ионов полных электронных аналогов – элементов, расположенных в 4–7 периодах Периодической системы, наблюдается практически абсолютное совпадение рассчитанных величин с известными справочными данными, что позволило предсказать термодимические характеристики для астатид-иона.

Показано, что использование уравнения модифицированной модели для расчета энтальпии образования газообразных анионов позволяет вычислить корректные величины сродства к электрону и уточнить их для полных электронных аналогов галогенов.



## Литература

1. Gruba, O.N. Enthalpy of formation of the ion in the gas phase / O.N. Gruba, A.G. Ryabukhin // Abstracts of the XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2013). Moscow: D. Mendeleev UCTR, 2013. – P. 118–119.
2. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов: монография / А.Г. Рябухин. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2000. – 115 с.
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ. изд. в 4 т. / под ред. В.П. Глушко. – М.:АН СССР, ВИНТИ. – – 1978. – Т. I, кн. 2. – 326 с.
4. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Спр. изд. / Под ред. В.Н. Кондратьева. – М.: Наука, 1974. – 351 с.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4 т. / под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР, ВИНТИ. – 1981. – Т. III, кн. 2. – 423 с.

**Рябухин Александр Григорьевич** – доктор химических наук, профессор, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

*Поступила в редакцию 20 февраля 2014 г.*

**Bulletin of the South Ural State University  
Series "Chemistry"  
2014, vol. 6, no. 3, pp. 29–33**

**HYDRATION ENTHALPY OF HALOGENS' SIMPLE ANIONS**

**A.G. Ryabukhin**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The calculation models for the standard enthalpy of formation of simple anions in a gas phase and an aqueous solution, for the standard enthalpy of anion hydration have been suggested in the study. Possibilities of the models are illustrated by the example of halide ions. Expected calculations of thermochemical characteristics for an astatide-ion have been made. The obtained values for the enthalpies of gaseous anion formation have allowed to calculate the correct values of electron affinity for atomic halogens.

*Keywords: anion, halides, enthalpy of ion formation, hydration enthalpy, radius of the hydrated anion, electron affinity.*

**References**

1. Gruba O.N., Ryabukhin A.G. Enthalpy of formation of the ion in the gas phase. Abstracts of the XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2013). 2013. Moscow, D. Mendeleev UCTR, pp. 118–119.
2. Rjabuhin A.G. *Jeffektivnye ionnye radiusy. Jental'pija kristallicheskoj reshetki. Jental'pija gidratcii ionov: monografija* [Effective Ionic Radii. Enthalpy of the Crystal Lattice. Enthalpy of Hydration of Ions: Monograph]. Chelyabinsk, South Ural St. Univ. Publ., 2000. 115 p.
3. Glushko V.P. (Ed.) *Termodinamicheskie svoystva individual'nyh veshhestv: Spravochnoe izdanie v 4 t.* [Thermodynamic Properties of Individual Substances: Reference Book in 4 volumes]. Moscow, USSR Academy of Sciences Publ., VINITI. Vol. I, Prince 2, 1978. 326 p.
4. Kondratiev V.N. (Ed.) *Jenergija razryva himich eskih svyazej. Potencially ionizacii i srodstvo k jelektronu. Spr. izd.* [Energy Required to Break Chemical Bonds. The Ionization Potentials and Electron Affinities. RB]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 351 p.
5. Glushko V.P. (Ed.) *Termodinamicheskie svoystva individual'nyh veshhestv: Spravochnoe izdanie v 4 t.* [Thermodynamic Properties of Individual Substances: Reference Book in 4 volumes]. Moscow, USSR Academy of Sciences Publ., VINITI. Vol. III, Prince 2, 1981. 423 p.

*Received 20 February 2014*

# Краткие сообщения

УДК 543.61:631.(041+045)

## АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЗАЛЕЖНЫХ ЗЕМЕЛЬ ЗАПАДНОГО БЕРЕГА ШЕРШНЕВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

*В.С. Зыбалов, Т.Г. Крупнова*

**Представлены результаты исследования плодородия и степени антропогенной загрязненности залежных земель западного берега Шершневского водохранилища. Исследованные почвы характеризуются низкими показателями плодородия и повышенной кислотностью. Содержание тяжелых металлов в некоторых пробах превышает предельно допустимые значения.**

*Ключевые слова: почвы, земли сельскохозяйственного назначения, химический состав, тяжелые металлы.*

### **Введение**

Значительная часть почв Челябинской области находится в той или иной степени деградирования [1]. Наблюдается процесс стихийной трансформации земель сельскохозяйственного назначения. За последние пятнадцать лет заброшено в области около 500 тыс. га пашни, при этом часть земель выведена из севооборота обосновано – это низкопродуктивные земли (высокощелебнистые, солонцовые комплексы и т.д.), другая же часть высокопродуктивных полей заброшена по организационным причинам. Такие залежные земли продолжают относиться к категории земель сельскохозяйственного назначения и согласно законодательству Российской Федерации должны сохранять свое целевое назначение (Федеральный закон от 24 июля 2002 года № 101-ФЗ «Об обороте земель сельскохозяйственного назначения»).

Однако исследования [2] показывают, что залежные земли, хорошо- и высококультурные почвы сохраняют и увеличивают потенциальное плодородие лишь в условиях начинающегося подкисления за счет увеличения подвижной части гумуса. Это служит причиной получения хороших и стабильных урожаев сельскохозяйственных культур при распашке залежей с нейтральной или слабокислой реакцией почвенного раствора. Однако при дальнейшем подкислении почв, в том числе за счет антропогенного влияния, происходит снижение урожайности. Поэтому почвы, которые ушли в залежь с кислой реакцией среды, а также старые залежные участки с мелколесьем из березы не имеет смысла вовлекать в севооборот, так как они требуют значительных затрат на известкование и уничтожение древесной растительности.

В данной работе изучен химический состав залежных земель западного берега Шершневского водохранилища. Земли были выведены из севооборота около 20 лет назад по организационным причинам, поскольку прилегают к природоохранной зоне водохранилища, являющегося источником водоснабжения города Челябинска. В настоящее время весьма актуально использование данного участка, прилегающего к черте города, в рекреационных целях, однако, это невозможно пока осуществить, так как земли сохраняют статус земель сельскохозяйственного назначения. Отметим, что Земельный Кодекс РФ, и Федеральный закон РФ от 21.12.2004 г. № 172-ФЗ «О переводе земель или земельных участков из одной категории в другую» позволяют перевод земель сельскохозяйственного назначения в земли рекреационного назначения. Представленные исследования были проведены с целью изучения плодородия и степени антропогенной загрязненности почв для выработки рекомендаций о наиболее целесообразном их использовании.

### **Характеристика объекта исследования**

Земельный участок площадью 70,1159 га, кадастровый номер 74:19:12. 02.002:006. Исследуемый участок расположен на территории Сосновского района Челябинской области 810 м северо-восточнее пос. Западный, а в юго-западном направлении прилегает к черте города Челябинска и к Шершневскому водохранилищу, от которого его отделяет стометровая защитная зона с

посадками лиственных пород деревьев в 12 рядов. Рельеф сравнительно ровный с небольшим (не более 1–1,5) уклоном в юго-западном направлении. Категория земель – «Земли сельскохозяйственного назначения». Участок относится к залежным землям (залежь – пашня, оставленная без обработки на несколько лет, заросшая естественной растительностью), выведен из сельскохозяйственного оборота 20 лет назад.

Растительный покров неоднороден. Имеются древесно-кустарниковая поросль (береза) и различные травянистые растения. Травянистая растительность представлена в основном злаково-бобовыми видами, из злаковых преобладают: овсяница луговая, кострец безостый; из бобовых – клевер розовый. Наиболее часто встречаются другие виды, представленные тысячелистником, бедренец-комнеломкой, земляникой, а также сорными многолетними корнеотпрысковыми растениями: молочаем лозным, вьюнком полевым, осотом розовым.

### Экспериментальная часть

Изучение химического состава почв проводилось в 2011–2013 гг. Были заложены пять стационарных реперных участков для отбора проб почвы, в том числе один в природоохранной зоне Шершневого водохранилища (участок № 5). Были отобраны образцы для агрохимического анализа с глубины горизонтов 0–10 и 10–20 см, сделан почвенный разрез и отобраны 34 почвенных пробы. Вес отобранных образцов составлял 0,5 кг.

Отбор проб и подготовка их к анализам производились по стандартной методике согласно ГОСТ 17.4.4.02–84 «Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа».

Определяли рН водной вытяжки по ГОСТ 26423–85 «Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки» с использованием Ионмера «И–130».

Определение подвижного фосфора ( $P_2O_5$ ) и калия ( $K_2O$ ) производили по ГОСТ 26204–91 «Почвы. Определение подвижных соединений фосфора и калия по методу Чирикова в модификации ЦИНАО».

Кальций в водной вытяжке почв определяли атомно-адсорбционным методом согласно ГОСТ 26487–85 «Определение обменного кальция и обменного (подвижного) магния методами ЦИНАО». Измерения производили с использованием атомно-абсорбционного спектрофотометра «Квант–2АТ».

Органическое вещество почвы (гумус) определяли по методу Тюрина в модификации ЦИНАО Тюрина согласно ГОСТ 26213–91 «Почвы. Методы определения органического вещества». Определение мышьяка производили фотометрическим методом согласно [3]. Для спектрофотометрического анализа использовали фотометр фотоэлектрический «КФК–3–01».

Содержание свинца, кадмия и хрома в почвах определяли по стандартным методикам [4]. Измерения производили с использованием атомно-абсорбционного спектрофотометра «Квант–2АТ».

Математическая обработка данных проводилась стандартными методами вариационной статистики.

### Результаты и их обсуждение

Исследуемые почвы относятся к чернозему выщелоченному. Гранулометрический состав почв среднесуглинистый. Структура почвы зернистая и мелкокомковая.

В связи с плотным растительным покровом, низким расчлененным рельефом, соблюдением нормативной стометровой защитной зоны по отношению к Шершневскому водохранилищу эрозийные процессы слабо выражены или практически отсутствуют.

Гумусовый горизонт (А и АВ) находится интервале от  $37 \pm 5$  см (см. рисунок). Содержание гумуса по данным на 2011 год невысокое: в горизонте 0–10 см – от 5,0...5,5 %, в горизонте 10–20 см – 4,8...4,9 %.

В 2013 году было проведено определение агрофизических свойств почвы: структуры и плотности сложения. Установлено, что для всего земельного участка характерна зернистая и мелкокомковая структура: на реперных участках № 3, № 4 фракция с размером 0,25...10 мм при сухом просеивании почв составила  $74 \pm 1$  %, на участках № 1 и № 2 – 64 и 68 % соответственно.

## Краткие сообщения

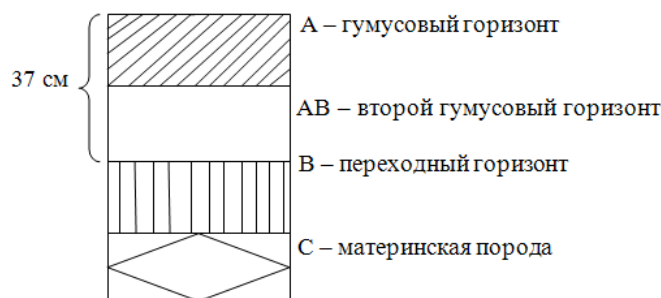


Диаграмма почвенного разреза

Результаты исследований химического состава почвы с различных реперных участков и горизонтов, проведенные в 2012 году, представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Результаты исследований состава почвы (2012 г.)

Наименование показателя, ед. измерения	Участок №1, 0–10 см/ 10–20 см	Участок № 2, 0–10 см/ 10–20 см	Участок № 3, 0–10 см/ 10–20 см	Участок № 4, 0–10 см/ 10–20 см	Участок № 5, 0–10 см/ 10–20 см
рН	5,2±0,1/ 5,2±0,1	5,4±0,1/ 5,6±0,1	5,3±0,1/ 5,4±0,1	5,4±0,1/ 5,3±0,1	5,7±0,1/ 5,8±0,1
Массовая доля подвижного фосфора, мг/100 г	1,0±0,1/ 1,0±0,1	1,0±0,1/ 1,0±0,1	1,2±0,1/ 1,0±0,1	1,1±0,1/ 1,0±0,1	1,0±0,1/ 1,0±0,1
Массовая доля обменного калия, мг/100 г	14,3±1,5/ 7,7±1,2	5,3±0,8/ 5,0±0,8	8,4±1,3/ 6,7±1,0	18,7±1,9/ 9,9±1,5	11,3±1,2/ 5,6±0,9
Содержание кальция, ммоль/100 г	19,2±1,5/ 20,0±1,5	18,1±1,4/ 18,2±1,4	19,7±1,5/ 20,1±1,6	19,3±1,5/ 19,8±1,5	20,0±1,5/ 21,4±1,6

Таблица 2

Результаты исследований содержания тяжелых металлов и мышьяка (2012 г.)

Наименование показателя, ед. измерения	Участок № 1, 0–10 см/ 10–20 см	Участок № 2, 0–10 см/ 10–20 см	Участок № 3, 0–10 см/ 10–20 см	Участок № 4, 0–10 см/ 10–20 см	Участок № 5, 0–10 см/ 10–20 см	ПДК с учетом фона [4]
Содержание свинца, мг/кг	15,1±0,1/ 16,6±0,2	12,9±0,1/ 10,2±0,1	12,3±0,1/ 13,9±0,1	17,2±0,2/ 15,8±0,2	19,4±0,2/ 11,3±0,2	30,0
Содержание кадмия, мг/кг	0,33±0,01/ 0,31±0,01	0,39±0,01/ 0,36±0,01	0,41±0,01/ 0,46±0,01	0,51±0,01/ 0,53±0,01	0,97±0,01/ 0,66±0,01	0,3
Содержание хрома (подвиж. форма), мг/кг	11,4±0,1/ 12,4±0,1	16,9±0,1/ 17,2±0,1	17,2±0,1/ 11,0±0,1	19,3±0,2/ 15,4±0,1	17,7±0,2/ 17,5±0,1	6,0
Содержание никеля, мг/кг	33,7±0,2/ 34,5±0,2	31,7±0,2/ 30,8±0,2	33,8±0,2/ 31,1±0,2	29,6±0,2/ 30,9±0,2	36,6±0,2/ 33,6±0,2	85,0
Содержание мышьяка, мг/кг	7,0±0,1/ 7,2±0,1	4,9±0,1/ 4,9±0,1	5,0±0,1/ 5,5±0,1	7,1±0,1/ 7,9±0,1	5,6±0,1/ 5,8±0,1	2,0 (5–6)

Почва содержит низкое содержание основных элементов питания: фосфора и калия. Очень низка доля подвижного фосфора. Она колеблется от 1,0 до 1,2 мг/100 г почвы. Среднее содержание обменного калия колеблется в горизонте 0–10 см от 5,3 до 18,7 мг/100 г почвы, а горизонте 10–20 см от 5,0 до 9,9 мг/100 г почвы.

Почва имеет слабокислую реакцию почвенного раствора – от 5,2 до 5,8, что весьма нехарактерно для выщелоченных черноземов. В результате этого даже имеющиеся элементы питания будут усваиваться растениями слабо. На фоне данных показателей рН наблюдается повышение содержания тяжелых металлов и мышьяка, а именно: содержание элементов первой группы опасности – мышьяка и кадмия – несколько выше ПДК (с учетом фоновых концентраций), а содержание хрома, относящегося ко второй группе опасности, превышает ПДК в 2–3 раза (табл. 2).

Согласно [5] среднее содержание мышьяка в почве находится в диапазоне 5–6 мг/кг. Мышьяк и все его соединения токсичны. Агроэкологическая оценка земель на содержание мышьяка должна учитываться при размещении на них сельскохозяйственных культур. Аккумуляция кадмия в почвах также сопровождается повышением его содержания в растениях и продуктах питания. Хотя на первый взгляд содержание мышьяка и кадмия незначительно выше ПДК, следует иметь в виду, что исследованные почвы относятся к малогумусным. Малогумусные почвы неустойчивы против загрязнения; это значит, что они слабо связывают тяжелые металлы, легко отдают их растениям или пропускают их через себя с фильтрующимися водами. На таких почвах возрастает опасность загрязнения растений и подземных вод [5].

Кроме того, устойчивость комплексных соединений металлов с гумусовыми кислотами зависит от рН почвенного раствора. Логарифм константы устойчивости комплекса  $Cd(GK)_2$  повышается на 0,63 единицы на каждую единицу рН [5]. Относительно низкие значения рН почвенного раствора обуславливают переход металлов – кадмия и хрома – в подвижные формы.

### Выводы

Почвы исследованного земельного участка имеют низкие показатели плодородия. Почвы характеризуются способностью к подкислению в результате антропогенного влияния. Содержание тяжелых металлов и мышьяка в почвах высокое и в ряде проб превышает предельно допустимые показатели. Использование данных почв в сельскохозяйственных целях не имеет смысла, так как сопряжено с длительными процессами рекультивации. Вовлечение их в севооборот не рентабельно, да и не возможно в силу близости к природоохранной зоне водохранилища. Предлагается перевод исследованных земель в категорию рекреационного значения, что позволит с одной стороны использовать данные земли, а с другой не позволит производить на них возведение частных строений, несущих потенциальную угрозу экологическому состоянию Шершневого водохранилища.

### Литература

1. Зыбалов, В.С. Экологически ориентированное управление плодородием почв в Челябинской области / В.С. Зыбалов, В.Ф. Ляшко // Земледелие. – 2010. – № 8. – С. 16–17.
2. Анциферова, О.А. Динамика показателей плодородия на залежных землях Калининградской области // Агрехимический вестник. – 2008. – № 2. – С. 2–3.
3. Методические указания по определению мышьяка в почве фотометрическим методом. – М.: ЦИНАО, 1993. – 13 с.
4. Методические указания по определению содержания тяжелых металлов в почвах сельскохозяйственных угодий и продукции растениеводства. – М.: ЦИНАО, 1992. – 74 с.
5. Орлов, Д.С. Химия почв: учебник / Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова, Н.И. Суханова. – М.: Высш. шк., 2005. – 558 с.

**Зыбалов Владимир Степанович** – доктор сельскохозяйственных наук, кафедра почвообрабатывающих, посевных машин и земледелия, Челябинская государственная агроинженерная академия, 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 75. E-mail: zyalov74@mail.ru

**Крупнова Татьяна Георгиевна** – кандидат химических наук, кафедра экологии и природопользования, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: krupnovatg@mail.ru

*Поступила в редакцию 22 декабря 2013 г.*

## **ANALYSIS OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF FALLOW LANDS OF THE WEST BANK OF THE RESERVOIR SHERSHNEVSKOYE**

V.S. Zybalov, Chelyabinsk State Agroengineering Academy, Chelyabinsk, Russian Federation, zybalov74@mail.ru

T.G. Krupnova, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, krupnovatg@mail.ru

The article presents the results of the study of fertility and anthropogenic pollution of fallow land of the west bank of the reservoir Shershnevskoye. The studied soils are characterized by low fertility and high acidity. In some samples the concentration of heavy metals exceeds the limit values.

*Keywords: soil, agricultural land, chemical composition, heavy metals.*

### **References**

1. Zybalov V.S., Lyashko V.F. [Ecologically-Oriented Fertility of Soil Management at the Chelyabinsk Region]. *Zemledelie [Land Cultivation]*, 2010, no 8, pp. 16–17. (in Russ.)
2. Antsiferova O.A. [Dynamics of Indicators of Fertility on Fallow Lands at the Kaliningrad Region]. *Agrohimicheskij vestnik [Agrochemical Bulletin]*, 2008, no 2, pp. 2–3. (in Russ.)
3. *Metodicheskie ukazaniya po opredeleniju mysh'jaka v pochve fotometricheskim metodom* [Guidelines for the Determination of Arsenic in Soil by Photometric Method]. Moscow, Central Institute of Agrochemical Service, 1993. 13 p.
4. *Metodicheskie ukazaniya po opredeleniju sodержaniya tjazhelyh metallov v pochvah sel'skohozjajstvennyh ugodij i produkcii rastenievodstva* [Guidelines for the Determination of Content of Heavy Metals in Soils of Agricultural Lands and Plant Production]. Moscow, Central Institute of Agrochemical Service, 1992. 74 p.
5. Orlov D.S., Sadovnikova L.K., Sukhanova N.I. *Himija pochv* [Chemistry of soils]. Moscow, High. Sch. Publ., 2005. 558 p.

*Received 22 December 2013*

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ТЕРРИТОРИИ ЧЕЛЯБИНСКОЙ ОБЛАСТИ

*В.С. Зыбалов, Т.Г. Крупнова*

Представлены результаты исследования содержания устаревших и запрещенных к использованию хлорорганических пестицидов в почве и водных объектах, находящихся в непосредственной близости к местам хранения пестицидов. Обнаружены высокие уровни содержания хлорорганических пестицидов, таких как гексахлорциклогексан ( $\alpha$ ,  $\gamma$ -изомеры), а также дихлордифенилтрихлорэтан и его метаболиты.

*Ключевые слова:* хлорорганические пестициды, гексахлорциклогексаны (ГХЦГы), дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ), почвы, опасность для здоровья, экологический риск.

### Введение

В настоящее время три международных конвенции регулируют экологически безопасное обращение химических веществ и опасных отходов на глобальном уровне: Базельская конвенция о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением, Роттердамская конвенция о процедуре предварительного обоснованного согласия в отношении отдельных опасных химических веществ и пестицидов в международной торговле, Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях. На сегодняшний день около 70 % химических веществ, включенных в списки данных конвенций, являются пестицидами. Следует признать, что пестициды представляют серьезную угрозу для здоровья человека и окружающей среды. Многие из запрещенных к производству и использованию в сельском хозяйстве пестицидов переходят в категорию отходов, и их количество по всему миру составляет до полумиллиона тонн [1], а в Российской Федерации, по разным оценкам, около 40 тысяч тонн [2].

Что касается Челябинской области, то, по данным Управления Россельхознадзора, на территории области хранятся 314,7 тонн пришедших в негодность пестицидов и агрохимикатов [3]. В силу развала государственной системы сельского хозяйства основная масса непригодных и запрещенных пестицидов в области хранится в непригодных помещениях. Многие склады были построены в 60-х годах, разрушены и являются бесхозными. Это делает возможным проникновение пестицидов в подземные воды, почву, выделение в воздух токсичных веществ, возникновение очагов возгорания, отравление животных и птиц. Некоторые склады находятся в черте населенных пунктов, что создает реальную угрозу здоровью людей. Поскольку должная охрана складских помещений не осуществляется, существует угроза несанкционированного доступа людей и животных к пестицидам. В области нет предприятий по обезвреживанию высокоопасных отходов, владельцы фермерских хозяйств при обнаружении неучтенных пестицидов предпринимают попытки их захоронения, не соблюдают правил обустройства полигона опасных отходов, закапывают пестициды без соответствующего обозначения места захоронения. Это делает невозможным дальнейший мониторинг за состоянием окружающей среды, не позволяет в будущем произвести утилизацию пестицидов. Особенно опасными являются случаи несанкционированного захоронения пестицидов в зонах слабой защищенности подземных вод и устьях ручьев, что сказывается на условиях формирования химического состава речного стока [4].

В данной работе исследовано влияние складов запрещенных к использованию пестицидов, находящихся на территории Красноармейского и Агаповского районов Челябинской области, на состояние объектов окружающей среды. Произведен химический анализ почв, грунтовых вод и открытых водоемов на содержание хлорорганических пестицидов: гексахлорциклогексана (ГХЦГ) ( $\alpha$ ,  $\gamma$ -изомеры) и дихлордифенилтрихлорэтана (ДДТ) и его метаболитов.

### Экспериментальная часть

Пробы почвы отбирались в соответствии с ГОСТ 17.4.02–84 «Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб почв для химического, бактериологического, гельминтологического анализа». Пробы почв отбирали «конвертом», со стороны 100 м с использованием стандартного почвенного бура в горизонтах 1–15 см, 15–30 см (поскольку в зоне умеренного климата основное количество токсикантов скапливается в слое 0–30 см [5]). Для химического анализа отобранные на каждой площадке в каждом горизонте пробы почв смешивали в объединённую пробу. Масса объединённой пробы составляла 1 кг. Пробы почвы высушили до воздушно-сухого состояния.

Отбор проб воды проводился в соответствии с ГОСТ Р 51592–2000 «Вода. Общие требования к отбору проб» в близлежащих колодцах и открытых водоемах, используемых для орошения и удовлетворения хозяйственно-бытовых нужд. Пробы из озера водоемов отбирали на расстоянии 5 м от берега на глубине 0,5 м от поверхности и 0,5 м от дна. Для более объективной оценки качества воды для анализа в соответствии с рекомендациями «Унифицированных правил отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» отбирали донные отложения (ил) в количестве 2 кг.

Анализ проб производили согласно МУ 2142–80 «Методические указания по определению хлорорганических пестицидов в воде, продуктах питания, кормах и табачных изделиях хроматографией в тонком слое». Разделение производили с помощью тонкослойных пластин на алюминиевой подложке. Диапазон определяемых концентраций методом тонкослойной хроматографии составлял 0,005...2,0 мг/кг или мг/л. Средняя погрешность метода – 50 %.

Производили сопоставление определенных концентраций пестицидов с требованиями ГН 1.2.2701–10 «Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды (перечень)» и СанПиН 2.1.4.1074–01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества» (табл. 1).

Таблица 1

Предельно допустимые концентрации пестицидов

Наименование действующего вещества	ПДК/ ОДК в почве (мг/кг)	ПДК/ ОДУ в воде водоемов (мг/дм <sup>3</sup> )	ПДК в питьевой воде (мг/дм <sup>3</sup> )
1,1-ди-(4-хлорфенил)-2,2,2-трихлорэтан (ДДТ)	0,1	0,1	0,002
гексахлорциклогексан (α, β, γ-изомеры) (ГХЦГ)	0,1	0,002	0,002 (γ-изомер)

### Результаты и их обсуждение

В Красноармейском районе был обследован склад устаревших и запрещенных к использованию пестицидов. Склад находится на окраине села Бродокалмак, огорожен небольшим рвом глубиной 40 см и шириной 50 см. В складском помещении хранится около 1500 кг спекшейся смеси пестицидов. К складу имеется свободный доступ населения. Помещение полуразрушено: отсутствуют крыша, двери и окна, стены частично разобраны жителями села для использования стройматериалов в подсобном хозяйстве. Картонная упаковка и тканевые мешки сгнили, бочки украдены населением, поэтому пестициды хранятся на земляном полу. Вблизи склада наблюдается неприятный специфический запах. Поскольку пестициды подвергаются влиянию атмосферных осадков и разносятся ветром, то велика вероятность их попадания в почву, подземные и поверхностные воды.

Результаты анализа проб почвы, отобранных в непосредственной близости от склада, представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, ДДТ обнаруживается на расстоянии до 10 м от склада в верхнем горизонте почвы в концентрациях, превышающих ПДК (см. табл. 1), в более глубоких слоях концентрация ДДТ значительно ниже, на расстоянии 30–100 м от склада ДДТ не обнаруживается. Это подтверждает литературные данные [6] о том, что ДДТ накапливается в верхних слоях почвы, очень медленно мигрируя в горизонтальных и вертикальных слоях. Легче мигрируют метаболиты (ДДЕ, ДДД), однако используемый нами метод тонкослойной хроматографии не чувствителен к низким концентрациям продуктов превращения ДДТ.



Таблица 2

Содержание пестицидов в почве (очаг загрязнения – склад в селе Бродокалмак)

Место отбора пробы, глубина отбора	Содержание ГХЦГ ( $\alpha$ , $\gamma$ -изомеры), мг/кг	Содержание ДДТ и метаболитов, мг/кг
10 м от склада, 0–15 см	Не обнаружены	0,336±0,160
10 м от склада, 15–30 см	Не обнаружены	0,047±0,023
30 м от склада, 0–15 см	0,006±0,003	Не обнаружены
30 м от склада, 15–30 см	0,030±0,015	Не обнаружены
Огород (200 м от склада), 0–15 см	0,010±0,005	Не обнаружены
Огород (200 м от склада), 15–30 см	0,014±0,007	Не обнаружены

На расстоянии 30 м в верхнем горизонте почвы (0–15 см) обнаружен ГХЦГ в количестве 0,006 мг/кг, а на глубине 15–30 см – 0,03 мг/кг. Также ГХЦГ был обнаружен в почвах огорода, используемого для выращивания картофеля, в количестве 0,010 мг/кг на глубине 0–15 см, а на глубине 15–30 см – 0,014 мг/кг. Обнаруженные концентрации не превышают предельно допустимых, однако, свидетельствуют о способности пестицида как к горизонтальной, так и к вертикальной миграции. Из верхних слоев почвы ГХЦГ вымывается, по-видимому, дождями, поэтому концентрации в горизонте 0–15 см несколько ниже, чем в горизонте 15–30 см.

Были изучены остаточные концентрации хлорорганических пестицидов в природных водах в непосредственной близости от очага загрязнения (табл. 3).

Таблица 3

Содержание пестицидов в природных водах и донных осадках (очаг загрязнения – склад в селе Бродокалмак)

Место отбора пробы, размерность концентрации	Содержание ГХЦГ ( $\alpha$ , $\gamma$ -изомеры)	Содержание ДДТ и метаболитов
Колодец (ул. 1-го Мая, 138), мг/л	0,006±0,003	Не обнаружены
Озеро, мг/л	0,006±0,003	0,06±0,03
Донные осадки озера (ил), мг/кг	0,006±0,003	Не обнаружены

На расстоянии 500 м от склада с устаревшими пестицидами находится колодец, вода из которого используется для водопоя домашнего скота. В колодце обнаружено 0,006 мг/кг ГХЦГ, что выше предельно допустимой концентрации, даже с учетом погрешности метода определения (см. табл. 1, 3). Необходимо отметить, что водой из колодца местное население поит коров, следовательно с учетом высоких коэффициентов накопления изомеров ГХЦГ, они могут содержаться в высоких концентрациях в молоке, а это представляет серьезную опасность для здоровья местного населения.

Кроме того, были взяты пробы воды и ила из озера, которое находится на расстоянии около 700 м от склада. Несмотря на большое расстояние от склада и довольно большой срок хранения, в озере и донных осадках обнаружены высокие концентрации как изомеров ГХЦГ, так и ДДТ и метаболитов (1,5–45 ПДК). Местное население в летний период использует озеро для купания и рыбалки, поэтому загрязнение является опасным не только с точки зрения экологических рисков, но и рисков угрозы здоровью человека.

В Агаповском районе был выявлен склад устаревших пестицидов в поселке МОС (Центральная усадьба). Исторически сложилось так, что поселения Агаповского района были созданы как подсобные хозяйства Магнитогорского металлургического комбината, задачей которых было обеспечение работников комбината продуктами питания. В настоящее время комбинат прекратил поддерживать сельские территории, а собственных экономических резервов у сельских поселений практически нет. Это привело к ряду экологических проблем, в том числе связанных с хранением и утилизацией устаревших и запрещенных к использованию пестицидов.

Складское помещение пестицидов в поселке МОС находится в разрушенном состоянии, практически повторяя состояние склада, который был обследован в Красноармейском районе. Было исследовано содержание пестицидов в почвах на различных расстояниях от очага загрязнения (табл. 4). На расстоянии 10, 20 м от склада в почве были обнаружены ДДТ и его метаболиты в концентрациях, не превышающих предельно допустимые. ГХЦГ в почвах не обнаружен.

Содержание пестицидов в почве (очаг загрязнения – склад в пос. МОС)

Место отбора пробы, глубина отбора	Содержание ГХЦГ ( $\alpha$ , $\gamma$ -изомеры), мг/кг	Содержание ДДТ и метаболитов, мг/кг
10 м от склада, 0–15 см	Не обнаружены	0,047±0,023
20 м от склада, 0–15 см	Не обнаружены	0,090±0,045

Следует отметить, что после ознакомления с полученными результатами исследований администрацией поселка МОС были приняты меры по приведению в порядок складского помещения и проведена рекультивация почвенного покрова.

### Выводы

Таким образом, обследованные склады устаревших и запрещенных к использованию пестицидов, находящиеся на территории Красноармейского и Агаповского районов Челябинской области, являются очагами загрязнения почвенного покрова, подземных и поверхностных вод. Наблюдается высокая вертикальная и горизонтальная миграция хлорорганических пестицидов. В пробах воды из колодца и озера села Бродокалмак методом тонкослойной хроматографии обнаружены концентрации  $\alpha$ ,  $\gamma$ -изомеров гексахлорциклогексана равные  $0,006 \pm 0,003$  мг/л, что составляет с учетом погрешности 1,5–4,5 ПДК. В пробе воды из озера обнаружена концентрация 1,1-ди-(4-хлорфенил)-2,2,2-трихлорэтана и его метаболитов равная  $0,06 \pm 0,03$  мг/л, превышающая предельно допустимую с учетом погрешности метода в 15–45 раз. Повышенные концентрации хлорорганических пестицидов в объектах окружающей среды являются факторами экологического риска и представляют опасность для здоровья человека.

### Литература

1. Цитцер, О.Ю. О гармонизации международного законодательства в области химической безопасности / О.Ю. Цитцер, А.В. Романов, О.А. Сперанская // Экологический вестник России. – 2013. – № 7. – С. 43–48.
2. Трегер, Ю.А. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях. Пути ее реализации в Российской Федерации / Ю.А. Трегер // Химическая физика. – 2012. – Т. 31. – № 10. – С. 33–37.
3. Официальный сайт Управление Россельхознадзора по Челябинской области <http://www.rsnchel.ru/event12.aspx> (дата обращения 31.12.2013).
4. Зыбалов, В.С. Экологические проблемы по использованию пестицидов в сельском хозяйстве Челябинской области / В.С. Зыбалов, О.А. Ларионова // Материалы научной конференции «Пути решения экологических проблем в сельскохозяйственном производстве Урала». – Екатеринбург, 2007. – С. 106–114.
5. Исследование содержания техногенных загрязняющих веществ в почвах Орловской области / Т.В. Андрияшина, Е.А. Саратовских, И.В. Чепегин, М.А. Чижова // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 4. – С. 67–72.
6. Особенности загрязнения хлорорганическими пестицидами объектов окружающей среды Республики Алтай / Е.Н. Куликова-Хлебникова, Ю.В. Робертус, А.В. Кивацкая, Р.В. Любимов // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. – 2013. – № 8. – С. 59–63.

**Зыбалов Владимир Степанович** – доктор сельскохозяйственных наук, кафедра почвообработывающих, посевных машин и земледелия, Челябинская государственная агроинженерная академия, 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 75. E-mail: [zybalov74@mail.ru](mailto:zybalov74@mail.ru)

**Крупнова Татьяна Георгиевна** – кандидат химических наук, кафедра экологии и природопользования, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: [krupnovatg@mail.ru](mailto:krupnovatg@mail.ru)

*Поступила в редакцию 20 января 2014 г.*

## STUDY OF OBSOLETE AND UNUSABLE PESTICIDES IN ENVIRONMENTAL OBJECTS ON THE TERRITORY OF THE CHELYABINSK REGION

V.S. Zybalov, Chelyabinsk State Agroengineering Academy, Chelyabinsk, Russian Federation, zybalov74@mail.ru

T.G. Krupnova, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, krupnovatg@mail.ru

The article presents the results of studying the amount of obsolete and unusable organochlorine pesticides in soil and water bodies, which are in close proximity to places of pesticide storage. High levels of organochlorine pesticides, such as hexachlorocyclohexane ( $\alpha$ ,  $\gamma$ -isomers), as well as dichlorodiphenyltrichloroethane and its metabolites, have been found.

*Keywords:* organochlorine pesticides, hexachlorocyclohexanes (HCHs), dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT), soil, health risk, ecological risk.

### References

1. Citcer O.Yu., Romanov A.V., Speranskaya O.A. [On Harmonization of International Legislation in the Sphere of Chemical Security]. *Jekologicheskij vestnik Rossii* [*Ecological Bulletin of Russia*], 2013, no. 7, pp. 43–48. (in Russ.)
2. Traeger Y.A. [Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. The Way of Its Realization in the Russian Federation]. *Himicheskaja fizika* [*Chemical physics*], 2012, vol. 31, no 10, pp. 33–37. (in Russ.)
3. *Oficial'nyj sajt Upravlenie Rossel'hoznadzora po Cheljabinskoj oblasti* [Official Site of the Ros-selkhoznadzor Administration at the Chelyabinsk Region]. Available at: <http://www.rsnchel.ru/event12.aspx> (accessed 31 December 2013).
4. Zybalov V.S., Larionova O.A. Environmental Problems on Pesticide Use in Agriculture of the Chelyabinsk Region [Jekologicheskie problemy po ispol'zovaniju pesticidov v sel'skom hozjajstve Cheljabinskoj oblasti]. *Materialy nauchnoj konferencii "Puti reshenija jekologicheskikh problem v sel'skohozjajstvennom proizvodstve Urala"* [Materials of scientific conference "Ways of Solution of Environmental Problems in the Agricultural Production at Ural"]. Ekaterinburg, 2007, pp. 106–114.
5. Andrijashina T.V., Saratovskih E.A., Chepegin I.V., Chizhova M.A. [Examination of Industrial Pollutants in Soils of the Oryol Region]. *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta* [Vestnik of Kazan State Technological University], 2013, vol. 16, no 4, pp. 67–72. (in Russ.)
6. Kulikova-Hlebnikova E.N., Robertus Ju.V., Kivackaja A.V., Ljubimov R.V. [Features of Organochlorine Pesticides of Environment of the Republic of Altai]. *Vestnik Altajskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta* [Bulletin of the Altai State Agrarian University], 2013, no 8, pp. 59–63. (in Russ.)

*Received 20 January 2014*

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ 8-СТИРИЛ- И АЛЛИЛТИОХИНОЛИНОВ С $\text{CuCl}_2$

*П.А. Слепухин, Д.Г. Ким, В.Н. Чарушин*

Получены комплексы  $\text{CuCl}_2$  с 8-аллилтиохинолином и 8-стирилтиохинолином. Методом РСА установлено, что в комплексообразовании принимают участие атомы азота и серы.

*Ключевые слова:* 8-аллилтиохинолин, 8-стирилтиохинолин,  $\text{CuCl}_2$ , комплексообразование, РСА.

### Введение

8-Меркаптохинолин (8-хинолинтиол) и его производные привлекают внимание исследователей как лиганды, способные к образованию хелатных комплексов и обладающие интересными окислительно-восстановительными свойствами. В настоящее время в Кембриджской базе структурных данных [1] зарегистрировано порядка 30 структур комплексных соединений  $\text{Cu(I)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  с 8-меркаптохинолином [2] и его производными [3, 4]. При этом наблюдается некоторая конкуренция координации рассматриваемого лиганда и противоионов комплексообразователя. Вместе с тем, структурная информация о влиянии противоионов на конфигурацию комплексов данного класса лигандов весьма фрагментарна. **Целью** данной работы является исследование особенностей комплексообразования *цис*-8-стирилтиохинолина и 8-аллилтиохинолина с  $\text{CuCl}_2$ .

### Обсуждение результатов

Взаимодействием *цис*-8-стирилтиохинолина и 8-аллилтиохинолина с хлоридом меди (II) в этаноле получены *цис*-8-стирилтиохинолиндихлоромедь (1) и 8-аллилтиохинолиндихлоромедь (2). Комплексы 1 и 2 кристаллизуются из реакционного раствора. По результатам РСА, комплексы 1 и 2 имеют состав  $(\text{CuCl}_2 \cdot \text{L})_2$  (рис. 1, 2). Молекулы сформированы димерами, которые располагаются в частных позициях в центре инверсии. В комплексообразовании принимают участие атомы серы и азота гетероцикла. Атомы серы располагаются в вершине тригональной пирамиды, алкенильные фрагменты выведены из плоскости хелатного цикла и в связывании с атомом металла участия не принимают. Атомы хлора оказываются ковалентно связанными с атомами меди и принимают участие в построении мостикового димера, достраивая координационную сферу меди до обычной для таких соединений искаженной квадратнопирамидальной. Рассматривая конфигурацию координационного узла в плоскости гетероцикла, можно отметить, что для соединения 1 мостиковым является атом хлора в *цис*-позиции к атому серы, в то время как в комплексе 2 – в *цис*-позиции к атому азота хинолина. Изменение конфигурации мостиковых атомов можно связать с пространственным влиянием объемного стирильного заместителя. В узле наблюдается асимметрия длин связи  $\text{Cu}-\text{Cl}$ . Связь  $\text{Cu}-\text{Cl}$ , не участвующая в образовании мостикового контакта, оказывается короче мостиковой (на 0,030 Å для соединения 1, на 0,018 для соединения 2). Различия длин мостиковой и одинарной связи  $\text{Cu}-\text{Cl}$  находятся в хорошем согласии с асимметрией длин связи при мостиковом атоме хлора, когда сближение с соседним атомом меди вызывает смещение электронной плотности и увеличение длины исходной связи  $\text{Cu}-\text{Cl}$ . Так, расстояние до вершины пирамиды  $\text{Cu}-\text{Cl}$  в соединении 1 составляет 2,65 Å, в то время как для соединения 2 существенно больше (2,84 Å), т. е. координация для этого соединения, скорее всего, осуществляется по типу укороченного межмолекулярного контакта, а не полноценной химической связи. Этот факт находит отражение, в частности, в сильных различиях окраски рассматриваемых соединений.

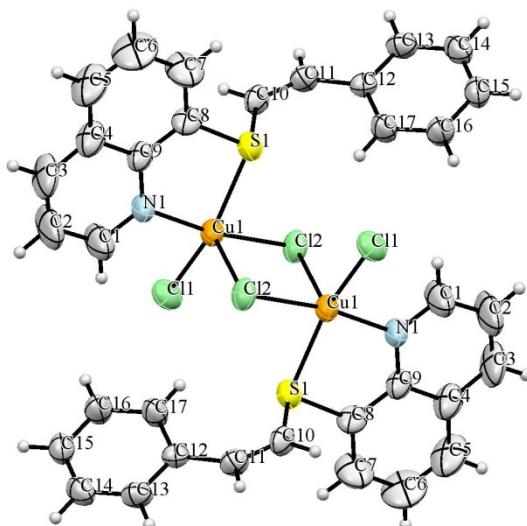


Рис. 1. Комплекс *цис*-8-стирилтиохинолиндихлоромедь

Длины связей и валентные углы органического лиганда в обоих случаях близки к обычным (табл. 2, 3). В молекулярной упаковке комплексов наблюдается склонность к образованию «стопок», тем не менее, в обоих случаях она достаточно рыхлая, а взаимное расположение  $\pi$ -систем гетероцикла и алкенильных заместителей указывает на отсутствие ярко выраженных межмолекулярных  $\pi$ - $\pi$  контактов.

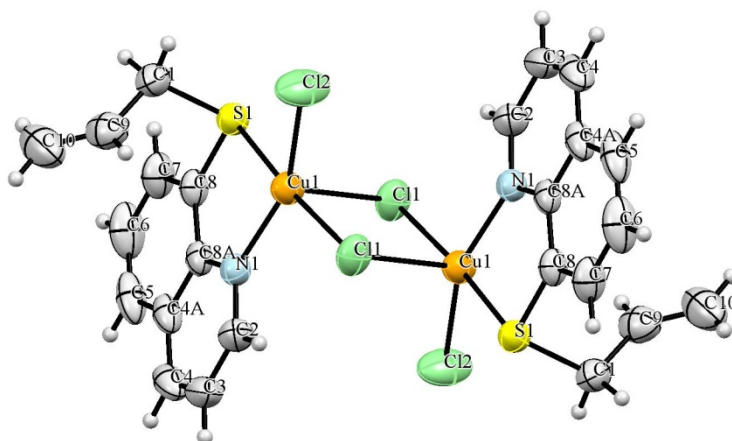


Рис. 2. Комплекс 8-аллилтиохинолиндихлоромедь

### Экспериментальная часть

Общая методика получения комплексов: к раствору 0,001 моль 8-алкенилтиохинолина [5, 6] в 5 мл этанола добавляют раствор 0,001 моль дигидрата  $\text{CuCl}_2$  в 5 мл этанола. Через 24 ч отфильтровывают выпавшие кристаллы и сушат на воздухе.

Ди- $\mu$ -хлоро-бис-(*цис*-8-(стирилтио)хинолиндихлоромедь) (1). Темно-синие призматические кристаллы. Выход 87 %,  $t_{\text{пл}} = 148\text{--}150$  °C (с разл.)

Ди- $\mu$ -хлоро-бис-(8-(аллилтио)хинолиндихлоромедь) (2). Зеленые призматические кристаллы. Выход 84 %,  $t_{\text{пл}} = 129\text{--}130$  °C (с разл.).

РСА образцов проведен на автоматическом четырехкружном монокристалльном рентгеновском дифрактометре Xcalibur S по стандартной процедуре (MoK $\alpha$ -излучение,  $T = 295(2)$  K,  $\omega$ -сканирование, шаг сканирования 1°) с использованием пакета программ CrysAlis [7, 8]. Для РСА соединения 1 использовался обломок призматического темно-синего кристалла размером 0,17×0,12×0,07 мм, соединения 2 – обломок призматического зеленого кристалла размером

## Краткие сообщения

0,21×0,12×0,06 мм. Поправка на поглощение введена аналитически по модели многогранного кристалла [9].

Структуры решались и уточнялись с использованием пакета программ SHELX [10]. Позиции неводородных атомов уточнены в анизотропном приближении, атомы водорода добавлены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели наездника с зависимыми изотропными тепловыми параметрами. Основные параметры структурных экспериментов приведены в табл. 1, избранные длины связей и валентные углы – в табл. 2, 3.

Таблица 1

Основные параметры структурных экспериментов

Параметр	1	2
Брутто-формула	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Молекулярная масса	795,57	336,73
Сингония	моноклинная	моноклинная
Пространственная группа	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /c
Элементарная ячейка	–	–
a, Å	9,1109(8)	7,1796(9)
b, Å	17,6883(18)	10,4594(13)
c, Å	10,5805(15)	18,168(2)
β, град	97,188(9)	96,494(10)
Объем (Å <sup>3</sup> ), Z	1691,7(3), 2	1355,5(3), 2
Плотность (расч.), г/см <sup>3</sup>	1,562	1,650
F(000)	804	680
μ, мм <sup>-1</sup>	1,724	2,134
Собрано отражений	8253	7328
Независимых отражений	3399 (R <sub>int</sub> = 0,0354)	2740 (R <sub>int</sub> = 0,0260)
Интервал сканирования по θ	3,01° < θ < 26,38°	2,86° < θ < 26,38°
Полнота сканирования для θ <sub>max</sub>	97,9 %	99,1 %
S	1,002	1,008
R <sub>1</sub> [I > 2σ(I)]	0,0316	0,0283
wR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0,0446	0,0512

Таблица 2

Избранные длины связей и валентные углы для соединения 1

Связь	Длина, Å	Угол	Град.
Cu(1)–N(1)	2,003(2)	Cu(1)–Cl(2)–Cu(1)#1	87,44(2)
Cu(1)–Cl(1)	2,2334(8)	N(1)–Cu(1)–Cl(1)	94,87(7)
Cu(1)–Cl(2)	2,2639(8)	N(1)–Cu(1)–Cl(2)	171,16(7)
Cu(1)–S(1)	2,3781(7)	Cl(1)–Cu(1)–Cl(2)	92,61(3)
Cu(1)–Cl(2)#1	2,6514(8)	Cl(1)–Cu(1)–S(1)	161,25(3)
S(1)–C(10)	1,760(3)	Cl(2)–Cu(1)–S(1)	87,79(3)
S(1)–C(8)	1,772(3)	N(1)–Cu(1)–S(1)	83,61(7)
C(11)–C(10)	1,322(3)	C(10)–S(1)–Cu(1)	108,03(9)
C(11)–C(12)	1,462(3)	C(10)–C(11)–C(12)	133,1(2)

Примечание. Преобразования симметрии: #1 –x+1, –y, –z+1.

Таблица 3

Избранные длины связей и валентные углы для соединения 2

Связь	Длина, Å	Угол	Град.
Cu(1)–N(1)	2,0198(18)	N(1)–Cu(1)–Cl(2)	157,91(6)
Cu(1)–Cl(2)	2,2391(8)	N(1)–Cu(1)–Cl(1)	96,16(6)
Cu(1)–Cl(1)	2,2579(7)	Cl(2)–Cu(1)–Cl(1)	94,57(3)
Cu(1)–S(1)	2,3206(7)	N(1)–Cu(1)–S(1)	84,99(6)
S(1)–C(1)	1,823(3)	Cl(2)–Cu(1)–S(1)	86,81(3)
S(1)–C(8)	1,764(2)	C(1)–S(1)–Cu(1)	107,28(9)
C(9)–C(1)	1,468(3)	C(8)–S(1)–C(1)	100,69(11)
C(10)–C(9)	1,296(4)	C(10)–C(9)–C(1)	123,8(3)

Полная кристаллографическая информация в виде cif-файлов соединений зарегистрирована в Кембриджской базе структурных данных под номерами CCDC 985990–985991. Эти данные находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу <http://www.ccdc.cam.ac.uk>

### Заключение

Комплексообразования 8-стирилтиохинолина и 8-аллилтиохинолина с  $\text{CuCl}_2$  протекают с образованием хелатных соединений с мостиковыми атомами хлора. Конфигурация мостиковых атомов и связанные с этим свойства зависят от структуры используемого органического лиганда.

### Литература

1. Cambridge Structural Database, version 5.34, 2012.
2. Zhang, Guo-Hong. Synthesis, Structure and optical properties of cupro-8-thioquinoline coordination polymer,  $[\text{Cu}^I(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})]_n$  / Zhang Guo-Hong, Wang Ping, Guo Hong-You // Chinese Journal of Chemistry – 2003. – V. 21. – P. 40–43.
3. Su, Cheng-Yong. The copper(I)/copper(II) transition in complexes with 8-alkylthioquinoline based multidentate ligands / Cheng-Yong Su, Sen Liao, Matthias Wanner et al. // Dalton Trans. – 2003. – P. 189–202.
4. Su, Cheng-Yong. Synthesis and Crystal Structure of the Tetranuclear Copper(I) Complex  $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{MPTQ})_2]$  with a N,S,N'-Tridentate Ligand (MPTQ=8-((2-Pyridylmethyl)thio)quinoline) / Cheng-Yong Su, Bei-Sheng Kang, Jie Sun // Chem. Lett. – 1997. – V. 26, no. 6. – P. 821–822.
5. Синтез и строение S-алкенильных производных 8-хинолинтиола / Д.Г. Ким, Р.М. Арсламбеков, Ю.О. Субботина и др. // Химия гетероциклических соединений. – 1999. – № 11. – С. 1519–1522.
6. Ким, Д.Г. Галогенизация 8-аллилтиохинолина / Д.Г. Ким // Химия гетероциклических соединений. – 1997. – № 8. – С. 1133–1135.
7. CrysAlis CCD, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.29.9.
8. CrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.29.9.
9. Clark, R.C. The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals / R.C. Clark, J.S. Reid // Acta Crystallogr. – 1995. – V. A51. – P. 887–897.
10. Sheldrick, G.M. A short history of SHELX / G.M. Sheldrick // Acta Crystallogr. – 2008. – V. A64. – P. 112–122.

**Слепухин Павел Александрович** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского. 620041, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая 22/20. E-mail: [slepukhin@ios.uran.ru](mailto:slepukhin@ios.uran.ru).

**Ким Дмитрий Гымнанович** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: [kim\\_dg48@mail.ru](mailto:kim_dg48@mail.ru).

**Чарушин Валерий Николаевич** – доктор химических наук, академик РАН, профессор, директор института, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского. 620041, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая 22/20. E-mail: [charushin@ios.uran.ru](mailto:charushin@ios.uran.ru).

*Поступила в редакцию 7 апреля 2014 г.*

## STRUCTURAL STUDY OF COMPLEXES 8-STYRYL- AND ALLYLTHIOQUINOLINES WITH $\text{CuCl}_2$

**P.A. Slepukhin**, I. Postovsky Institute of organic synthesis, Ekaterinburg, Russian Federation, slepukhin@ios.uran.ru

**D.G. Kim**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, kim\_dg48@mail.ru

**V.N. Charushin**, I. Postovsky Institute of organic synthesis, Ekaterinburg, Russian Federation, charushin@ios.uran.ru

The complexes of 8-allyl- and 8-styrylthioquinolines with  $\text{CuCl}_2$  were synthesized. It has been established by XRD analysis that nitrogen and sulfur atoms participate in complex formation.

*Keywords:* 8-allylthioquinoline, 8-styrylthioquinoline,  $\text{CuCl}_2$ , complex formation, X-ray analysis.

### References

1. Cambridge Structural Database, version 5.34, 2012.
2. Zhang Guo-Hong, Wang Ping, Guo Hong-You, Wu Nian-Zu, Jin Xiang-Li. Synthesis, Structure and optical properties of cupro-8-thioquinoline coordination polymer,  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})]_n$ . *Chin. J. Chem.* 2003, vol. 21, pp. 40–43.
3. Su Cheng-Yong, Liao Sen, Wanner M., Fiedler J., Zhang Cheng, Kang Bei-Sheng, Kaim W. The copper(I)/copper(II) transition in complexes with 8-alkylthioquinoline based multidentate ligands. *Dalton Trans.* 2003, pp. 189–202.
4. Su Cheng-Yong, Kang Bei-Sheng, Sun Jie. Synthesis and Crystal Structure of the Tetranuclear Copper(I) Complex  $[\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{MPTQ})_2]$  with a N,S,N'-Tridentate Ligand (MPTQ=8-((2-Pyridylmethyl)thio)quinoline). *Chem. Lett.* 1997, vol. 26, no. 6, pp. 821–822.
5. Kim D.G., Arslambekov R.M., Subbotina Yu.O, Belik A.V. [Synthesis and structure of S-alkenyl derivatives of 8-quinolinethiol]. *Himija heterociklicheskih soedineniy* [Chemistry of heterocyclic compounds]. 1999, no. 11, pp. 1519–1522. (in Russ.)
6. Kim D.G. [Halogenocyclization of 8-allylthioquinoline]. *Himija heterociklicheskih soedineniy* [Chemistry of heterocyclic compounds]. 1997, no 8, pp. 1133–1135. (in Russ.)
7. CrysAlis CCD, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.29.9.
8. CrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.29.9.
9. Clark R.C., Reid J.S. The analytical calculation of absorption in multifaceted. *Acta Crystallogr.* 1995, vol. A51, pp. 887–897.
10. Sheldrick G.M. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr.* 2008, vol. A64, pp. 112–122.

*Received 7 April 2014*



## СВЕДЕНИЯ ОБ ИЗДАНИИ

Серия основана в 2009 году.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-57404 выдано 24 марта 2014 г. Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНИТИ. Сведения о журнале ежегодно публикуются в международной справочной системе по периодическим и продолжающимся изданиям «Ulrich's Periodicals Directory».

Решением Президиума Высшей аттестационной комиссии Министерства образования и науки Российской Федерации от 19 февраля 2010 г. № 6/6 журнал включен в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук».

Подписной индекс 29414 в объединенном каталоге «Пресса России».

Периодичность выхода – 4 номера в год.

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Статья предоставляется в электронной и печатной форме на русском или английском языках в формате редактора MS Word версии 2000 или 2003 (\*.doc или \*.rtf). В текст включают все рисунки и таблицы. Файл рукописи должен содержать: УДК, название, инициалы и фамилии авторов, аннотацию на русском и английском языках (не более 1000 символов на каждом языке) и ключевые слова/словосочетания на русском и английском языках (не более 10 на каждом языке), сведения об авторах: фамилию, имя, отчество полностью, место работы полностью, должность, учёная степень и учёное звание (если есть), электронную почту всех авторов, текст рукописи. Структура статьи: **введение, экспериментальная часть** или **методика исследования, обсуждение результатов, заключение, список литературы**. Список литературы оформляется в порядке цитирования в соответствии с ГОСТ 7.1–2003, названия статей в периодических изданиях указывать обязательно. Для электронного ресурса указывается полный адрес источника, достаточный для поиска в интернете. **Рисунки** должны быть вставлены в файл документа MS Word. Фотографии должны иметь разрешение не менее 300 dpi и быть присланы в виде отдельных файлов, имя которых содержит фамилию первого автора и номер рисунка в статье. Электронная версия может быть передана на компакт-диске или по электронной почте. Печатная версия (с подписями **всех** соавторов), а также акт экспертизы о возможности опубликования, лицензионный договор, акт приёмки-передачи произведения, и анкету о согласии на обработку персональных данных – обычной почтой или лично.

Параметры документа: **поля**: зеркальные, верхнее и нижнее – 23 мм, внутри – 22 мм, снаружи – 25 мм. **Межстрочный интервал** – одинарный. **Шрифты**: Times New Roman (для аннотации Arial), кегль 11 пт (для аннотации – 10 пт), абзацный отступ 0,7 см, **без** нумерации страниц. Рекомендуемый объём статьи (включая таблицы и рисунки) 5–10 страниц.

Адрес редакции: 454080, Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, Южно-Уральский государственный университет, Химический факультет, корпус 1а, Авдину В.В., e-mail: avdin@susu.ru; wik22@inbox.ru.

Полная версия правил подготовки рукописей находится на сайте журнала: <http://vestnik.susu.ac.ru/chemistry>.

Плата за публикацию не взимается.

Редактор *М.Н. Атауллина*

Компьютерная верстка *В.Г. Харитоновой*

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 30.07.2014. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 6,04. Тираж 500 экз. Заказ 121/265.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.

454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.