

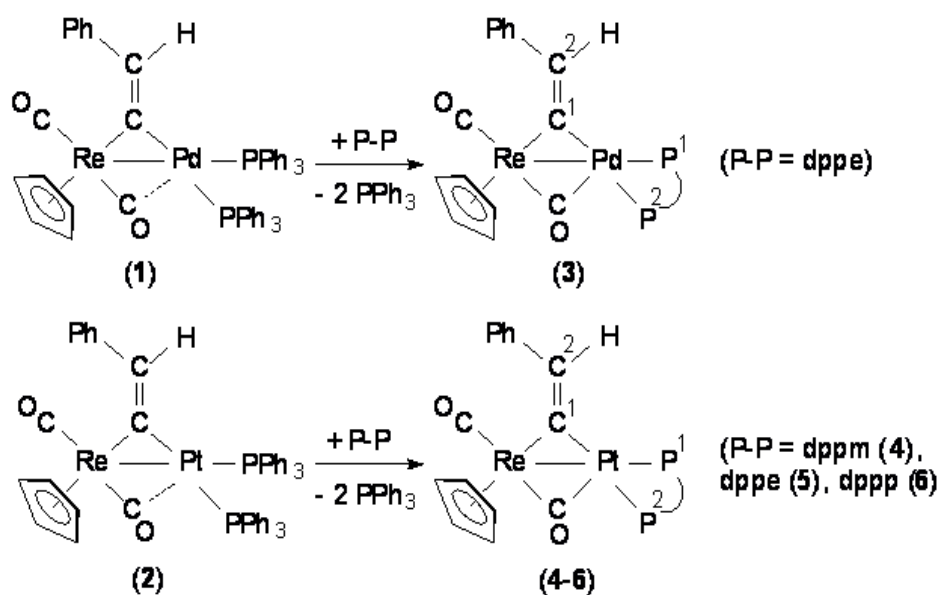
ВАЖНЕЙШИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ

ВВЕДЕНИЕ БИДЕНТАТНЫХ ФОСФИНОВЫХ ЛИГАНДОВ В КОМПЛЕКСЫ С ОСТОВАМИ Re-M (M = Pd, Pt)

Систематические исследования, проводимые в течение ряда лет в ИХХТ СО РАН, позволили создать серии родственных комплексных соединений, в которых лиганд фенилвинилиден $C=CHPh$ связан с несколькими различными атомами переходных металлов, включая платиновые металлы (Os, Rh, Pt). Исследования направлены на решение одной из фундаментальных проблем современной координационной химии, связанной с изучением процессов образования гетероядерных комплексов переходных металлов с мостиковыми органическими лигандами.

В продолжение этого цикла работ проведен синтез ранее неизвестных μ -винилиденовых комплексов с остовами рений-палладий и рений-платина и бидентатными дифосфиновыми лигандами $Ph_2P(CH_2)_nPPh_2$ ($n = 1$ (dppm), 2 (dppe), 3 (dppp)) при атомах палладия и платины, изучении их строения, спектроскопических характеристик и реакционной способности.

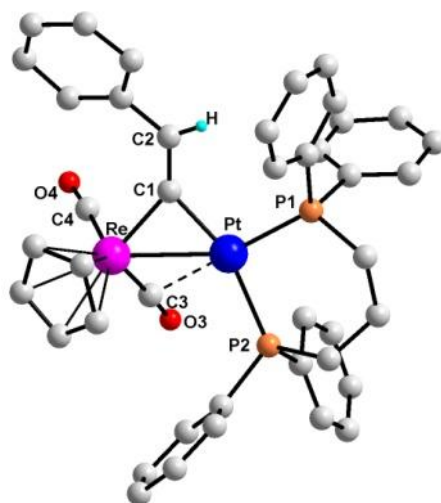
Ряд новых гетероядерных соединений $Cr(CO)_2ReM(\mu-C=CHPh)(\eta^2-P-P)$ (**3**, **4-6**) получен при действии дифосфинов P-P на комплексы $Cr(CO)_2ReM(\mu-C=CHPh)(PPh_3)_2$ (**1**, **2**). Синтез комплексов осуществлялся в растворе бензола при 20 °С в течение 1-3 часов с выходом целевых продуктов более 90%.



Состав и строение новых фенилвинилиденовых комплексов с остовами RePd и RePt установлены методами РСА, ИК и ЯМР 1H , ^{13}C , ^{31}P спектроскопии. Показана возможность получения полиметаллических кластеров на их основе.

Синтезированные соединения перспективны в качестве каталитических систем в реакциях превращения органических молекул на металлических центрах и для создания новых полиметаллических материалов.

Полученные результаты не имеют аналогов в отечественной и зарубежной литературе.



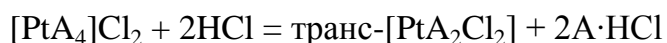
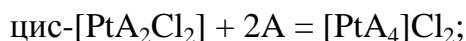
Структура
Cp(CO)₂RePt(μ-
C≡CHPh)(η²-dppp) (6).

Работа выполнена в рамках проекта V.36.2.5 программы фундаментальных исследований СО РАН

Авторы: д.х.н. А.Б. Антонова, к.х.н. О.С. Чудин, аспирант В.В. Верпекин

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ТРАНС-КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) С АЛКИЛАМИНАМИ

С целью получения соединений платины высокой степени чистоты разработаны новые методы синтеза и выделены в индивидуальном состоянии комплексы транс-[PtA₂Cl₂], где A = CH₃NH₂, C₂H₅NH₂, i-C₃H₇NH₂ по следующим реакциям:

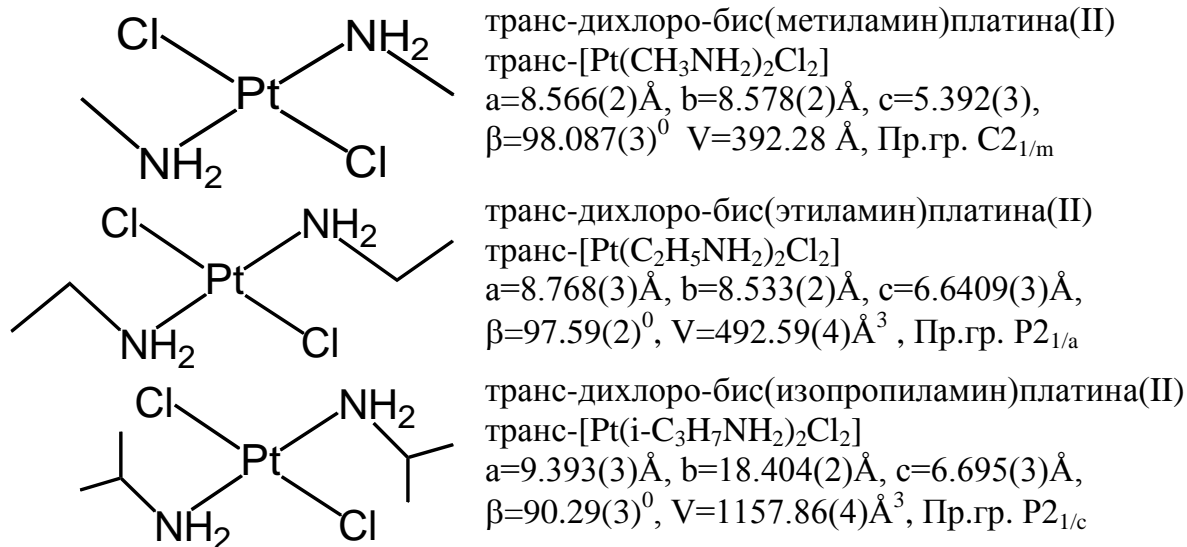


Методами химического анализа, термогравиметрии, ЭСП и РФА установлены фазовый и элементный составы. Рентгеноструктурным методом определены параметры моноклинной ячейки данных соединений. Изучена термическая устойчивость и получены данные по растворимости, что важно для оценки возможности использования этих соединений в качестве лекарственных форм.

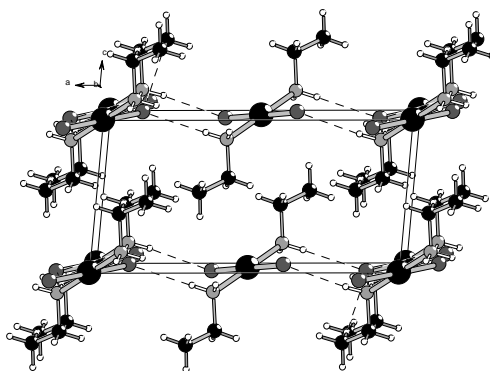
В отличие от комплексного соединения транс-[Pt(NH₃)₂Cl₂], полученные дихлорокомплексы транс- конфигурации платины(II) с алкиламинами, как и аналогичные комплексы цис-конфигурации, обладают биологической активностью и могут быть использованы в качестве субстанции для получения противоопухолевых лекарственных средств, что придает им существенную социальную практическую значимость.

Чистота полученных комплексных соединений платины(II) с алкиламинами позволяет использовать их для наработки прекурсоров лекарственных средств.

Данные РСтА полученных соединений:



Структура транс-[Pt(C₂H₅NH₂)₂Cl₂]



Разработка «Способ получения цис-дихлородиметиламинплатины(II)» награждена в 2010 году золотой медалью «Innovations for investments to the future» (Инновации для инвестиций в будущее) Американско-Российского Делового Союза (ARBU).

Работа выполнена в рамках проекта V.36.2.5 программы фундаментальных исследований СО РАН

Авторы: к.х.н. А.К.Старков, к.х.н. Е.В.Колиберда, к.х.н. Р.Ф. Мулагалеев, Г.А.Кожуховская

МИКРОСФЕРИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ЦЕНОСФЕР – ПРЕКУРСОРЫ МИНЕРАЛОПОДОБНЫХ ФОРМ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЖИДКИХ РАО

Цель работы – разработка научных основ получения микросферических алюмосиликатных сорбентов на основе ценосфер и их использования в процессах очистки жидких РАО и иммобилизации радионуклидов в минералоподобной форме.

Впервые для получения микросферических цеолитных сорбентов, содержащих фазу цеолита NaP1, и пористых материалов были использованы узкие фракции ценосфер летучих энергетических зол от сжигания кузнецких углей, изучены

закономерности и определены условия превращения алюмосиликатного материала цеосфер в минералоподобные структуры под действием различных видов обработок.

Установлено соответствие составов узких фракций цеосфер и сорбентов на их основе ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1,8-3,4$) составам природных алюмосиликатных минералов горных пород ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1,2-3,5$), что теоретически позволяет при введении расчетного количества ^{137}Cs (^{90}Sr)-содержащих РАО в выбранных условиях (Т,Р) проводить перевод водорастворимых форм радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в устойчивые минералоподобные формы прогнозируемого структурного типа (нефелин, Sr-полевой шпат с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1,2$; поллуцит с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,4$) с целью их долговременного захоронения в гранитоидах.

Методами синхронного термического анализа и количественного рентгенофазового анализа определены оптимальные условия твердофазной кристаллизации ($T=700-1000^\circ\text{C}$) композиций цеосфер и сорбентов на их основе (цеолитный сорбент NaP1, блочный пористый материал) с введенными добавками Cs_2O и SrO с получением минералоподобных компаундов, включающих фазы структурного типа поллуцита (Pol), $\text{Cs}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$, Sr-полевого шпата (Sr-Fsp), $\text{Sr}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ и/или нефелина (Ne), $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$, способного инкорпорировать Cs. Полученные компаунды характеризуются низкой скоростью выщелачивания ^{137}Cs ($10^{-7}-10^{-9}$ г/см²·сут), что на 1-3 порядка ниже требований ГОСТ Р 50962-96.

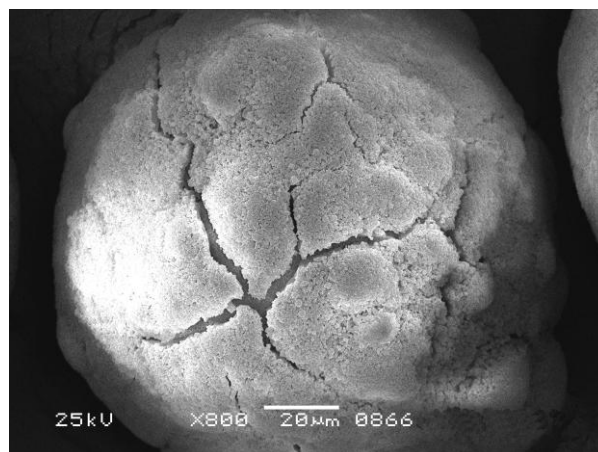
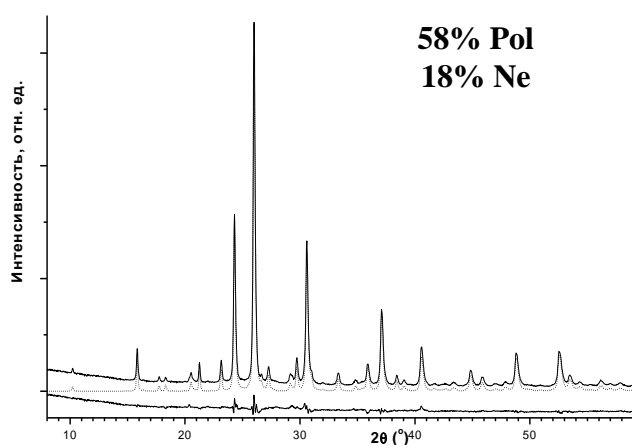
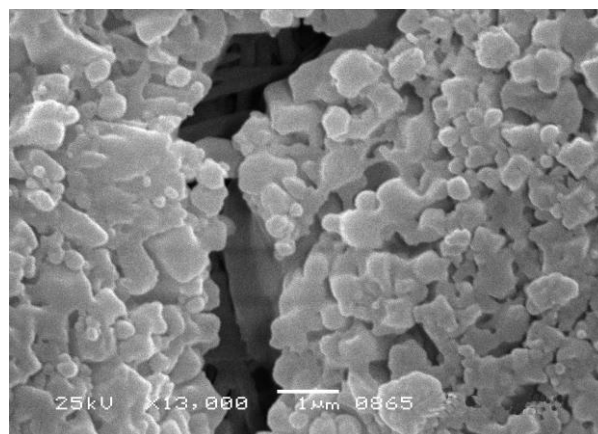


Рисунок - Дифрактограмма и микрофотографии продукта отверждения микросферического цеолитного сорбента Cs,NaP1 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,4$), 208 мг Cs/г, 900°C, 24 ч



Основное отличие разработанных алюмосиликатных сорбентов на основе цеосфер от ближайших российских и зарубежных аналогов (синтетические и природные цеолиты) заключается в возможности отверждения РАО в минералоподобных алюмосиликатных керамиках различного структурного типа и состава ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1,2-3,5$) за счет возможности гибкого варьирования состава цеосфер в этом же интервале отношений $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ путем разделения концентратов

на основе различий размера, плотности и магнитных свойств. Применение природных цеолитов (клиноптилолит, морденит) не обеспечивает включения РАО в минералоподобные матрицы, а синтетические цеолиты NaX и NaA позволяют отверждать узкий спектр РАО, причем при более высокой температуре.

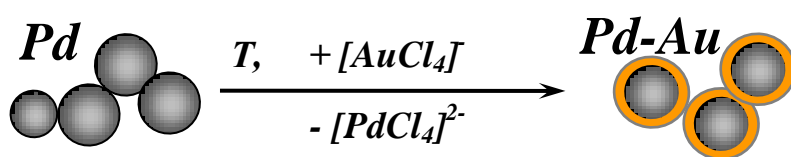
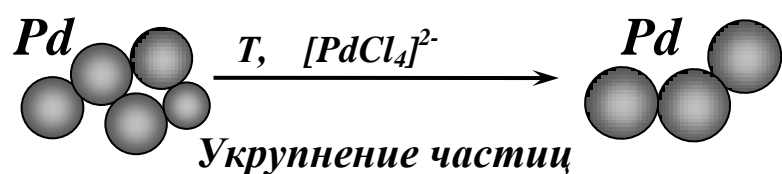
Микросферические цеолитные сорбенты NaP1 могут быть востребованы в процессах безкоагуляционной очистки от радионуклидов ^{137}Cs (^{90}Sr) нейтральных низкоактивных отходов с низким солевым фоном (NaNO_3 – до 10 г/л) с последующей иммобилизацией радионуклидов в минералоподобных алюмосиликатных матрицах (поллуцит, нефелин и/или полевои шпат), а *микросферические пористые материалы* - для отверждения в стекло- и минералоподобной форме жидких ^{137}Cs (^{90}Sr)-содержащих средне- и высокоактивных отходов, в том числе с высоким солевым фоном (до 100 г NaNO_3 /л) (Акт испытаний от 15.12.2010 г.)

Работа выполнена в рамках проекта V.37.2.2 программы фундаментальных исследований СО РАН

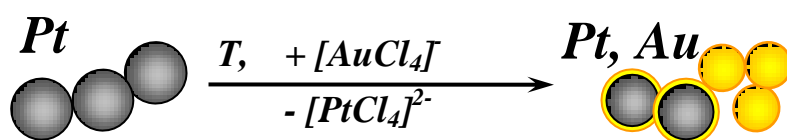
Авторы: к.х.н. Т.А.Верещагина, Н.Г.Васильева, к.х.н., С.Н.Верещагин, к.х.н., Н.Н.Шишкина, д.х.н., проф. А.Г. Аншиц

ФОРМИРОВАНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

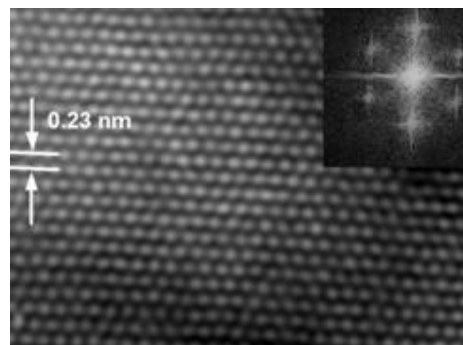
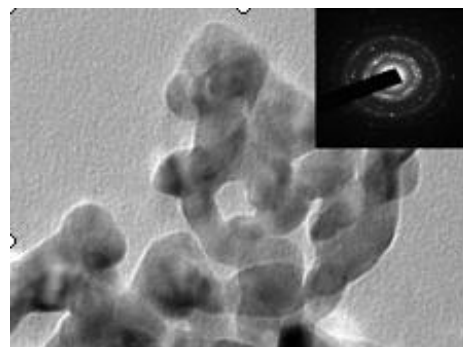
Исследованы физико-химические закономерности и механизмы формирования высокодисперсных благородных металлов и композитов в гидротермальных условиях с целью развития методологии получения перспективных наноматериалов, изучения процессов, определяющих химическую, структурную и фазовую устойчивость наноразмерных частиц благородных металлов.



Образование твердого раствора



Изолирование частиц Pt, слоем Au



Механизмы процессов изменения структурных характеристик, химического и фазового состава образцов и их электронно-микроскопические изображения.

Впервые исследованы процессы формирования биметаллических частиц благородных металлов в гидротермальных, автоклавных условиях, в том числе с применением СВЧ способа нагрева. Изучено восстановление хлорокомплексов золота (III) металлическими палладием и платиной с размерами частиц 10–20 нм в среде 1M HCl при температурах 110–130°C. Процесс сопровождается укрупнением частиц благородных металлов и формированием новых биметаллических фаз.

Установлено, что образующиеся частицы имеют ядро металла–восстановителя, окруженное, в случае палладия, твердым золото–палладиевым раствором замещения, а в случае платины изолированное слоем золота. Основной причиной такого различия является соотношение скоростей процессов укрупнения и восстановления металлов.

Разработана методология целенаправленного варьирования структурных характеристик, химического и фазового состава биметаллических частиц «ядро-оболочка». Новые биметаллические соединения являются перспективными материалами для получения катализаторов на основе благородных металлов.

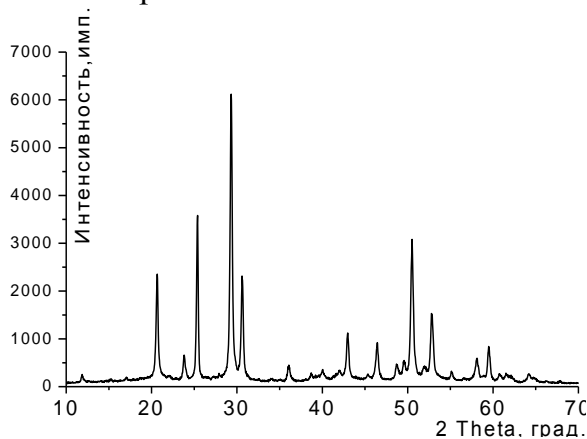
Полученные данные позволяют установить причины загрязнения одних благородных металлов другими в аффинажном производстве и улучшить показатели технологических процессов цементации.

Работа выполнена в рамках проекта V.38.1.5 программы фундаментальных исследований СО РАН

Авторы: к.х.н. О.В. Белоусов, А.В. Сиротина, Л.И. Дорохова, к.х.н.С.Н. Калякин

УТОЧНЕНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ NaF-AlF₃. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ NaAlF₄.

Система NaF-AlF₃ в связи с ее большой практической значимостью для получения алюминия электролизом криолит-глиноземных расплавов привлекала значительное внимание на протяжении почти 100-летнего периода. Несмотря на это, вопросы о



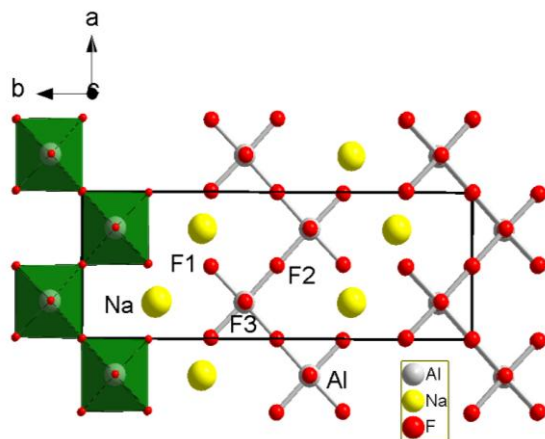
*Рентгенограмма NaAlF₄ и фотография волокна NaAlF₄,
полученного конденсацией паров*

существовании в этой системе и свойствах соединения NaAlF₄ являются дискуссионными. Это связано с отсутствием сведений о его структуре, однозначно определенной области стабильности и данных о термических свойствах. Между тем считается, что основным компонентом газовой фазы над расплавом электролита является именно это соединение. Наши исследования тройной системы NaF-AlF₃-CaF₂ позволяют предположить его участие также и в процессах образования/распада тройных кальцийсодержащих фторидов. Целью работы являлось получение

соединения NaAlF_4 , определение его структуры и исследование его термических свойств.

Двумя способами (конденсацией из газовой фазы и закаливанием расплава) было получено соединение NaAlF_4 .

Методом порошковой рентгеновской дифракции впервые была определена его кристаллическая структура



параметры ячейки :

$$a = 3,6124(1) \text{ \AA}$$

$$b = 14,9469(7) \text{ \AA}$$

$$c = 5,2617(3) \text{ \AA}$$

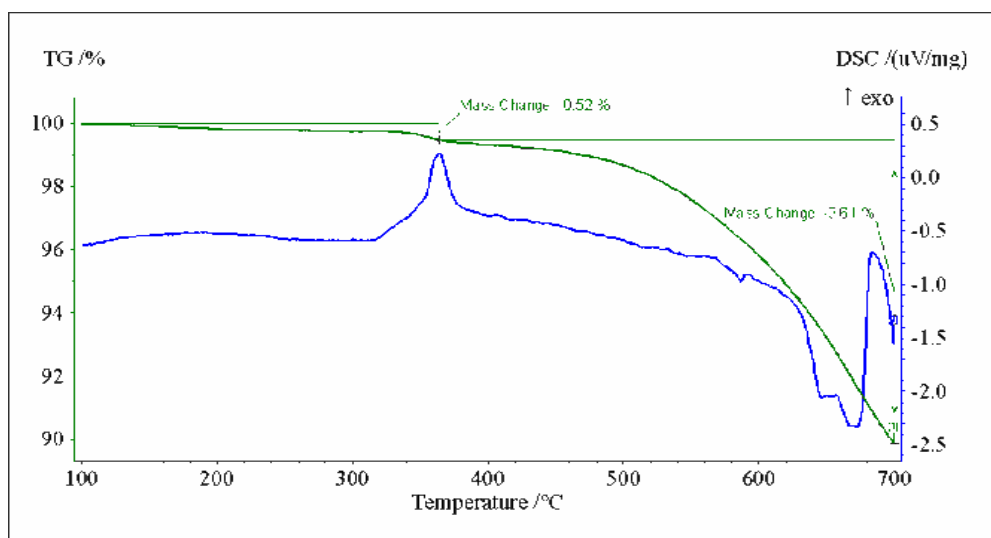
$$V = 284,10(2) \text{ \AA}^3$$

$$\rho_{\text{calc}} = 2,945 \text{ г/см}^3$$

пр.гр. Стст

Кристаллическая структура NaAlF_4

Термическая стабильность была исследована высокотемпературной рентгеновской дифракцией и термогравиметрией.



Дериватограмма соединения NaAlF_4

Метастабильное при нормальных условиях соединение NaAlF_4 при нагревании на воздухе распадается при 390-400°C.

Показано участие NaAlF_4 в субсолидных превращениях и образовании газовой фазы над расплавом электролита. Это позволяет выполнить более адекватное описание физико-химических процессов происходящих в электролитах алюминиевого производства.

Работа выполнена в рамках проекта V.37.2.2 программы фундаментальных исследований СО РАН

Авторы: д.х.н., проф. С.Д. Кирик, к.х.н. Ю.Н. Зайцева

ПРОЦЕСС КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ЛИГНИНА – ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА БИОБУТАНОЛА, В ВАНИЛИН И СИРЕНЕВЫЙ АЛЬДЕГИД

Интенсивно развиваемые в настоящее время процессы и технологии производства моторных топлив из биомассы ставят новые задачи в этом направлении. Так, в процессе получения биобутанола из древесины, разрабатываемом за рубежом и в нашей стране (корпорация «Биотехнологии»), в качестве отхода образуется лигнин ферментативного гидролиза древесины. Для этого крупнотоннажного в перспективе отхода пока не найдено квалифицированного применения. Ранее в работах лаборатории комплексной переработки биомассы ИХХТ СО РАН было показано, что ферментативные лигнины, например, бурые древесные гнили – наиболее перспективное сырье для получения ванилина и сиреневого альдегида.

Цель настоящей работы заключается в исследовании процесса окисления ферментативного лигнина - отхода производства биобутанола (корпорация «Биотехнологии»), в ванилин и сиреневый альдегид с использованием медного катализатора.

Работа проведена на образце ферментативного лигнина осиновой древесины, предоставленном корпорацией «Биотехнологии». Максимальные достигнутые концентрации ванилина и сиреневого альдегида при окислении ферментативного лигнина 13,8 г/л практически вдвое превышают результаты, полученные ранее при каталитическом окислении осиновой древесины, а расход щелочи в полтора - два раза ниже по сравнению с затратами в технологии производства ванилина на Сясьском ЦБК (Табл. 1). Такое сокращение расхода щелочи принципиально сказывается на себестоимости получаемых продуктов и конкурентоспособности разрабатываемой технологии.

Табл. 1. Характеристики процесса каталитического окисления ферментативного лигнина осиновой древесины в ванилин и сиреневый альдегид.

Концентрация субстрата, г/л	Расход щелочи, кг/кг альдегидов	Максимум концентрации (г/л) и выходов в расчете на лигнин, в %		
		сиреневый альдегид	ванилин	Выход в сумме, %
50	7,3	5,1	1,7	24,4
50	12	6,6	2,5	29,1
70	9,8	7,0	3,2	26,2
100	9,1	7,4	3,6	19,7
Лигносультфонаты Сясьского ЦБК	16	-	7	6

Предлагаемая разработка является новой на российском и мировом уровне: сведения о процессах совместного производства биобутанола и ароматических

альдегидов из древесины в литературе отсутствуют. Полученные результаты открывают перспективы «третьей сырьевой революции» в мировой истории промышленного производства ванилина: переходу от глиоксальной технологии к процессу окисления ферментативных лигнинов, т.е. от нефтяного сырья к технологиям «зеленой химии».

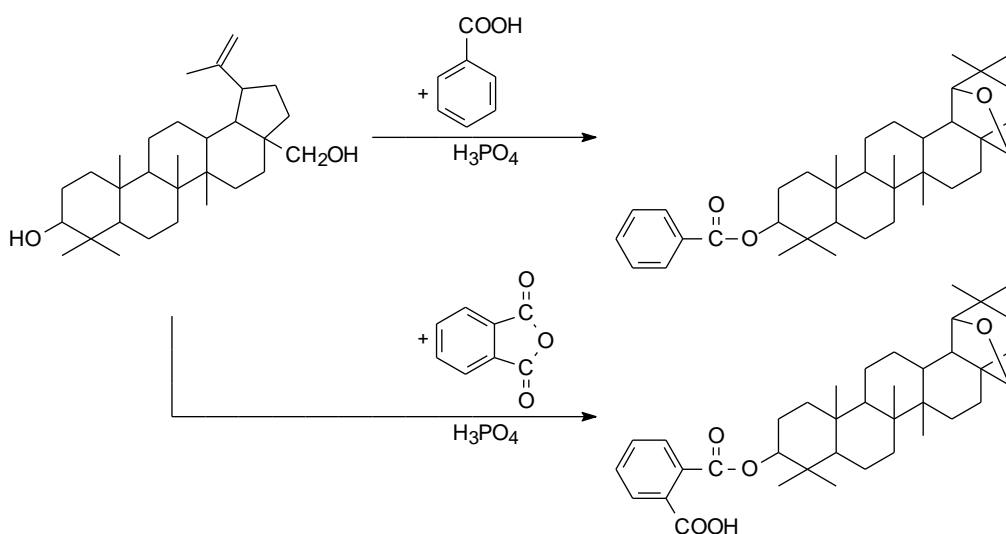
Работа выполнена в рамках проекта V.39.1.2 программы фундаментальных исследований СО РАН.

Авторы: д.х.н., проф. В.Е. Тарабанько, к.х.н. Н.В. Коропачинская, К.Л. Кайгородов.

ОДНОСТАДИЙНЫЕ СПОСОБЫ СИНТЕЗА ФТАЛАТА И БЕНЗОАТА АЛЛОБЕТУЛИНА

В последние годы разрабатываются новые лекарственные средства на основе физиологически активных природных тритерпеновых соединений и продуктов их химической модификации. Особое внимание уделяется синтезу разнообразных тритерпеновых соединений из бетулина, выделяемого из коры березы. В частности, эфиры аллобетулина, содержащие остатки биоактивных ароматических кислот, представляют интерес в качестве гепатопротекторов, противовоспалительных, противоязвенных и иммуномодулирующих веществ. Однако известные способы получения эфиров аллобетулина являются достаточно сложными и многостадийными.

Целью исследований являлась разработка технологически простых одностадийных способов синтеза 3-О-бензоата аллобетулина и 3-О-фталата бетулина. Осуществлен подбор условий взаимодействия бетулина с бензойной кислотой в среде толуола в присутствии ортофосфорной кислоты, обеспечивающих совмещение реакций изомеризации бетулина в аллобетулин и ацилирование последнего с образованием 3-О-бензоата аллобетулина.



В аналогичных условиях в одну стадию получен 3-О-фталат аллобетулина при взаимодействии бетулина с фталевым ангидридом в присутствии ортофосфорной кислоты.

При оптимизированных условиях синтеза выход 3-О-бензоата аллобетулина из бетулина составил 89 %, а 3-О-фталата аллобетулина – 92 %. Состав и строение полученных ароматических эфиров аллобетулина подтверждены методами тонкослойной хроматографии, элементного анализа, ИК, ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C спектроскопии.

На разработанный способ синтеза получен патент РФ. Зарубежные и российские аналоги разработки отсутствуют.

Опытные образцы 3-О-бензоата аллобетулина и 3-О-фталата аллобетулина переданы для токсико-фармакологических исследований в совместную лабораторию Красноярского государственного медицинского университета и университета Оттавы.

Работа выполнена в рамках проекта V.39.1.3 программы фундаментальных исследований СО РАН.

Авторы: д.х.н. В.А. Левданский, д.х.н. Б.Н. Кузнецов, А.В. Левданский.

СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ β-СИТОСТЕРИНА ИЗ КОРЫ СОСНЫ

В продолжение исследований по созданию фундаментальных основ процессов комплексной утилизации древесной коры с извлечением ценных экстрактивных веществ изучена возможность выделения β-ситостерина из коры сосны.

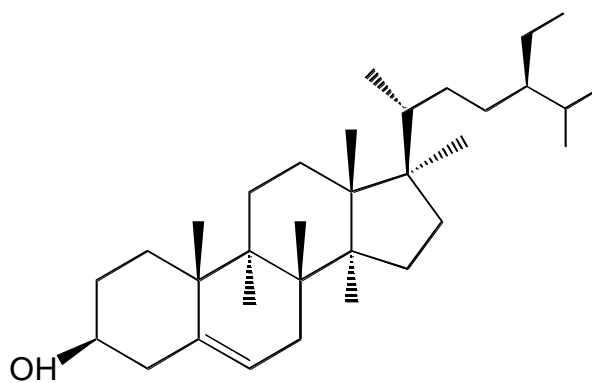
Разработанный способ выделения β-ситостерина включает стадии экстракции коры сосны гексаном, разделения экстракта на кислую и нейтральную фракции, разделение нейтральной фракции методом замораживания при –10 °С на твердый и смолистый компоненты.

Состав твердой нейтральной фракции гексанового экстракта коры сосны

Наименование компонента	Относительное содержание, %
β-ситостерин C ₂₉ H ₅₀ O	76,97
Холест-4-ен-3-он C ₂₇ H ₄₄ O	1,15
1-Докозен C ₂₂ H ₄₄	3,35
Кампестерин C ₂₈ H ₄₈ O	1,67
Эйкозанол C ₂₂ H ₄₆ O	3,26

Состав смолистой нейтральной фракции гексанового экстракта коры сосны

Наименование компонента	Относительное содержание, %
β-ситостерин C ₂₉ H ₅₀ O	53,34
Изоцемрол C ₂₀ H ₃₄ O	1,09
Кампестерин C ₂₈ H ₄₈ O	1,17
Стигмаст-4-ен-3-он C ₂₉ H ₄₈ O	1,78
Ланостерол C ₃₀ H ₅₀ O	1,66



β -ситостерин

Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа показали, что содержание β -ситостерина в твердой части нейтральной фракции гексанового экстракта коры составляет около 77 % отн., а в смолистой части – около 53 % отн.

По результатам исследований подготовлена заявка на получение патента. Потенциальным потребителем разработки является Лесосибирский канифольно-экстракционный завод.

Работа выполнена в рамках проекта V.39.1.2 программы фундаментальных исследований СО РАН.

Авторы: к.х.н. А.И. Бутылкина, д.х.н. Б.Н. Кузнецов