

3. ОСТ 41-01-276-87. Природная газоносность угольных месторождений. Методы лабораторного изучения. – Ростов-на-Дону: Ростап rint ВНИГРИУголь, 1988, – 28 с.

4. ГОСТ 23781-87. Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава. – М.: Издательство стандартов, 1988, – 10 с.

5. ГОСТ 31371.7-2008. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика выполнения измерений молярной доли компонентов. – М.: Стандартинформ, 2009, – 21 с.

6. ФР.1.31.2005.01526. Методика выполнения измерений объемных долей  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  в рудничном воздухе методом газовой хроматографии. – Новокузнецк, 2007, – 14 с.

7. ГОСТ 31371.3-2008. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 3. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов до  $\text{C}_8$  с использованием двух насадочных колонок. – М.: Стандартинформ, 2009, – 11 с.

□ Авторы статьи:

Потокина  
Роза Равильевна  
ведущий специалист отдела экологии, хроматографии и нефтепродуктов ОАО «Западно-Сибирский испытательный центр»  
E-mail: [zsic@mail.ru](mailto:zsic@mail.ru)

Журавлева  
Наталья Викторовна  
руководитель отдела экологии, хроматографии и нефтепродуктов ОАО «Западно-Сибирский испытательный центр», к.х.н., доцент каф. общей и аналитической химии СибГИУ,  
E-mail: [zsic@mail.ru](mailto:zsic@mail.ru)

Исмагилов  
Зинфер Ришатович  
директор Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, член-корреспондент РАН,  
E-mail: [IsmagilovZR@iccms.sbras.ru](mailto:IsmagilovZR@iccms.sbras.ru)

УДК 547.288.4

Н.Г.Малюта, Н.М. Ким, Н.Н.Чурилова, А.В. Суховерская

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИМОВ 3,5-ДИЗАМЕЩЕННЫХ-4-ИЗОКСАЗОЛОНОВ С КАТИОНАМИ S- И P-МЕТАЛЛОВ

Ранее нами было показано, что оксимы 3,5-дизамещенных-4-изоксазолон с солями некоторых 3d-элементов выступают в роли лигандов [1-3].

Оксимы, полученные на основе 3-фенил-5,5-диметил-4-изоксазолон и 3-фенил-5,5-пентаметил-4-изоксазолон, имеют сходное строение:

Исходя из строения оксимов (I, II), имеющих 6 неподеленных пар, можно предположить, что эти оксимы могут проявлять роль лигандов не только с катионами 3d-элементов, но и с катионами IA, IIA и других групп.

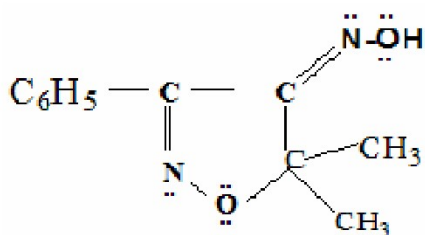
Нами методом спектрофотометрии была исследована способность оксимов I и II к взаимо-

действию с катионами:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  (спектрофотометр ПЭ-5400УФ).

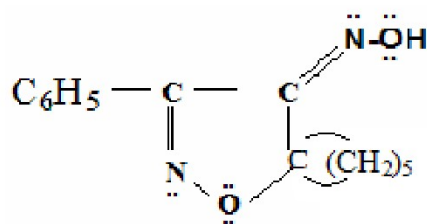
Катионы были выбраны по поляризующей способности (способности вызывать деформацию частицы, с которой взаимодействуют, что приводит к упрочнению образующейся связи), т.е. небольшого радиуса. Например, катионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ .

Оксимы в свою очередь, может также вызывать поляризацию катиона с большим радиусом ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ). Из литературных источников известно образование комплексов с ионным и донорно-акцепторным видами связей [4-7].

В качестве растворителя использовали этанол. Вначале был снят спектр поглощения (в интервале 200-400 нм) раствора чистого оксима (I) в этаноле



оксим 3-фенил-5,5-диметил-4-изоксазолон  
(I)



оксим 3-фенил-5,5-пентаметил-4-изоксазолон  
(II)

относительно раствора сравнения – этанол. На рис. 1 (кривая 1) представлен спектр поглощения электромагнитного излучения (ЭМИ) для концентрации оксима  $C_{ок} = 0,01$  мг/мл. Оптическая

плотность при длине волны  $\lambda=235$  нм оказалась больше 3, поэтому концентрацию оксима уменьшили до концентрации 0,005 мг/мл (рис. 1, кривая 2).

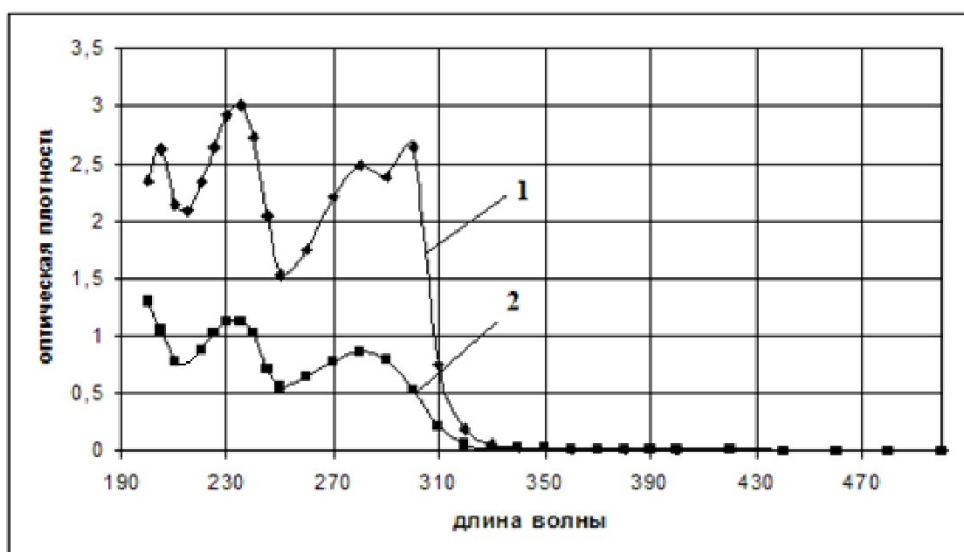


Рис. 1. Спектры поглощения ЭМИ для концентрации оксима (I):  $C = 0,01$  мг/мл (кривая 1),  $C = 0,005$  мг/мл (кривая 2)

Таблица 1. Оптические плотности в спектрах ЭМИ смеси спиртовых растворов солей и оксима (I)

| Соль                                                    | $\lambda_{\text{max}}$ , нм |       |       |       |       |       |
|---------------------------------------------------------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                                         | 215                         | 250   | 265   | 300   | 310   | 340   |
| $\text{Li}^+$ , $\text{Li}_2\text{CO}_3$                | -                           | 0,250 | 1,308 | 0,259 | -     | 0,247 |
| $\text{Na}^+$ , $\text{CH}_3\text{COONa}$               | -                           | -     | -     | -     | 0,951 | -     |
| $\text{Rb}^+$ , $\text{RbNO}_3$                         | -                           | 0,417 | 1,387 | 0,324 | -     | -     |
| $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ | 0,183                       | 0,649 | -     | 0,310 | -     | -     |
| $\text{Sm}^{3+}$ , $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ | -                           | 0,229 | -     | 0,140 | -     | -     |
| $\text{Rb}^+$ , $\text{RbCH}_3\text{COO}$               | -                           | -     | -     | -     | 0,160 | -     |
| $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ | -                           | -     | -     | -     | 0,117 | -     |

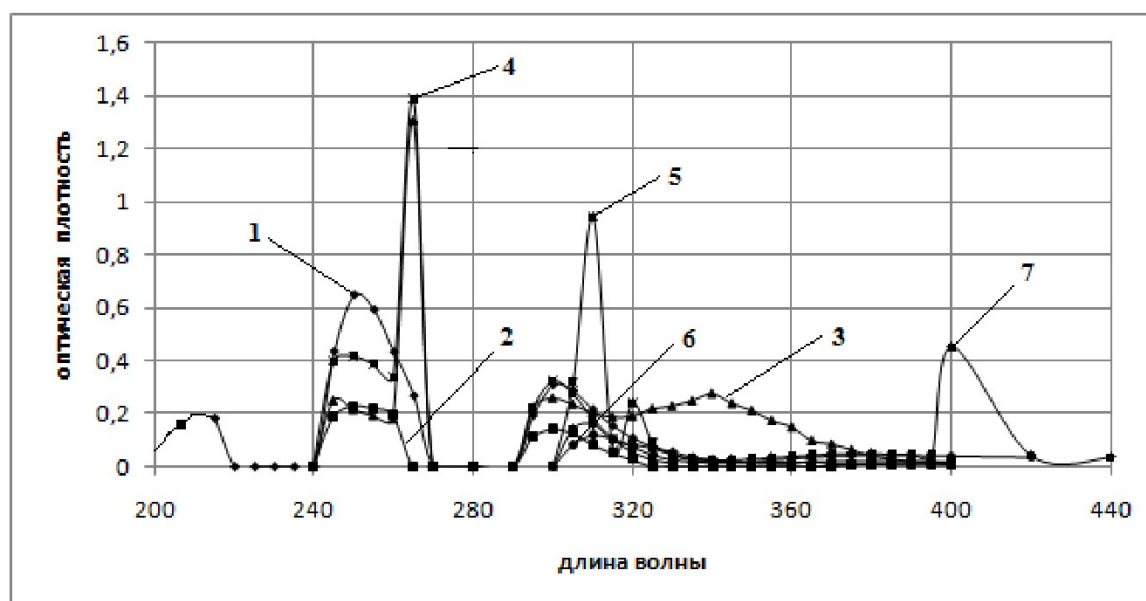
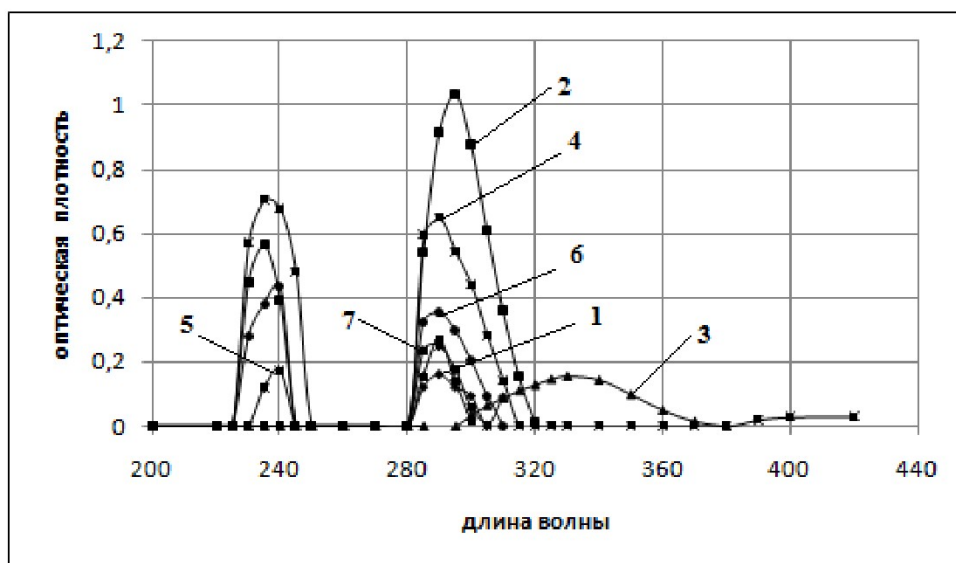


Рис. 2. Спектры поглощения ЭМИ растворов солей: 1-  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ; 2-  $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ; 3-  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ; 4-  $\text{RbNO}_3$ ; 5-  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ; 6-  $\text{RbCH}_3\text{COO}$ ; 7-  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$

Таблица 2. Оптические плотности в спектрах ЭМИ смеси спиртовых растворов солей и оксима (II)

| Соль                                                    | $\lambda_{\max}$ , нм |       |       |       |       |
|---------------------------------------------------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
|                                                         | 235                   | 240   | 290   | 295   | 300   |
| $\text{Li}^+$ , $\text{LiCH}_3\text{COO}$               | -                     | -     | 0,160 | -     | -     |
| $\text{Rb}^+$ , $\text{RbCH}_3\text{COO}$               | 0,546                 | -     | -     | 1,035 | -     |
| $\text{Na}^+$ , $\text{NaCH}_3\text{COO}$               | -                     | -     | -     | -     | 0,156 |
| $\text{Sm}^{3+}$ , $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ | 0,705                 | -     | 0,649 | -     | -     |
| $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ | -                     | 0,196 | 0,256 | -     | -     |
| $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ | -                     | 0,435 | 0,352 | -     | -     |
| $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ | -                     | -     | 0,240 | -     | -     |

Рис. 3. Спектры поглощения ЭМИ растворов солей: 1- $\text{LiCH}_3\text{COO}$ ; 2-  $\text{RbCH}_3\text{COO}$ ; 3-  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ ; 4-  $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ; 5-  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ; 6-  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ; 7-  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 

На рисунке видно, что в спектре поглощения при  $\lambda = 200$  нм присутствует плечо (часть максимума) и две полосы поглощения с  $\lambda_{\max} = 235$  нм и  $\lambda_{\max} = 280$  нм.

Далее изучали взаимодействие оксимов с солями металлов:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiCH}_3\text{COO}$ ,  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ ,  $\text{RbNO}_3$ ,  $\text{RbCH}_3\text{COO}$ ,  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ,  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ .

В спектрах поглощения (ЭМИ) спиртовых растворов солей, снятых относительно спиртового раствора сравнения оксима с концентрацией 0,1 мг/мл, полосы поглощения в исследуемом интервале 200-400 нм отсутствуют.

Далее снимали спектры спиртовых растворов с концентрацией 0,05 мг/мл солей и с концентрацией 0,1 мг/мл оксимов относительно раствора сравнения оксима в этаноле с концентрацией 0,1 мг/мл, для исключения полос поглощения оксимом.

Спектры поглощения ЭМИ смеси спиртовых растворов солей и оксима 3-фенил-5,5-диметил-4-изоксазолона представлены на рис. 2 и в табл. 1.

В табл.1, 2 приведены оптические плотности в спектрах поглощения при длинах волн в максимуме полос поглощения. Из приведенных данных (табл.1) видно, что у ионов металлов изученных

солей наблюдаются две основные полосы поглощения ЭМИ при  $\lambda_{\max} = 250$  нм и  $\lambda_{\max} = 300$  нм, кроме иона  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  (особый спектр).

Спектры поглощения смесей катионов щелочных металлов Li, Rb с оксимом (I) имеют одну и ту же полосу поглощения при  $\lambda_{\max} = 265$  нм с высокими значениями оптической плотности (табл.1). Полоса поглощения соли натрия в смеси с оксимом смещена в сторону более длинных волн ( $\lambda_{\max} = 340$  нм).

У ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  есть две одинаковые связи оксима (I) с ионами металлов ( $\lambda = 250$  и 300 нм).

У ионов щелочных металлов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Rb}^+$  с оксимом (I), в отличие от  $\text{Na}^+$ , также образуется одинаковая по природе связь ( $\lambda = 265$  нм).

Соли  $\text{RbNO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  с оксимом (I) в данных условиях взаимодействуют лучше, чем соли  $\text{RbCH}_3\text{COO}$  и (табл. 1, рис. 2) и  $\text{LiCH}_3\text{COO}$ . Соли  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и  $\text{MgCl}_2$  практически не взаимодействуют с оксимом (I).

Спектры поглощения ЭМИ смеси спиртовых растворов солей и оксима 3-фенил-5,5-пентаметил-4-изоксазолона представлены на рис. 3 и в табл. 2.

Из приведенных данных (табл. 2) видно, что у

ионов металлов изученных солей наблюдаются две основные полосы поглощения ЭМИ, кроме ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  (наблюдается одна основная полоса поглощения ЭМИ).

Оксимы взаимодействуют как с катионами, обладающими сильным поляризующим действием ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ), так и с катионами большой поляризуемости (большой радиус катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ).

Исходя из полученных значений оптической плотности при  $\lambda = 250$  нм, можно заключить, что взаимодействие оксимов с ионами металлов с ростом их радиуса также увеличивается.

Оксимы **I** и **II** взаимодействуют как с катионами d-металлов, так и с катионами s- и p-металлов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суховерская А.В. Спектрофотометрическое исследование способности оксима 3-фенил-5,5-пентаметил-4-изоксазона к комплексообразованию / А.В. Суховерская, Н.М. Ким, Н.Г. Малюта // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 14-16.
2. Суховерская А.В. Получение и исследование комплексных соединений никеля(II) и кобальта(II) с оксимом 3-фенил-5,5-пентаметил-4-изоксазона / Т.Г. Черкасова, А.В. Суховерская, Н.Н. Чурилова, Н.Г. Малюта // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2005. – Т.48. – № 12. – С. 43-44.
3. Суховерская А.В. Спектрофотометрическое исследование способности оксима 3-фенил-5,5-пентаметил-4-изоксазона к комплексообразованию / А.В. Суховерская, Н.М. Ким, Н.Г. Малюта // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 14-16.
4. Devenci P. Synthesis and characterization of new (E,E)-dioximes and their divalent metal complexes / P. Devenci, E. Özcan, B. Taner // Коорд. химия. – 2007. – Т. 33. – № 12. – С.938-942.
5. Коган, В.А. Комплексы меди(II) с гетероциклическими оксимсодержащими лигандами / В.А. Коган, А.С. Бурлов, Л.Д. Попов, В.В. Луков, Ю.В. Кошечко, Е.Б. Цупак, Г.П. Барган, Г.Г. Чигаренко, В.С. Болотников // Координ. химия. – 1987. – Т. 13. – № 7. – С. 879-885.
6. Страшнова С.Б. Синтез и изучение комплексообразования три- и тетранитрофлуоренон-9-оксимов с 3d-металлами. Кристаллическая и молекулярная структура сольвата (1:1) 2,4,5,7-тетранитрофлуоренон-9-оксима с ацетонитрилом / С.Б. Страшнова, О.В. Авраменко, А.В. Чураков, В.С. Сергиенко, О.В. Ковальчукова, Б.Е. Зайцев // Журн. неорганической химии. – 2008. – Т. 53. – №10. – С. 1697-1701.
7. Dong W.-K. Structural characterization of two copper(II) complexes with oxime-type ligands / W.-K. Dong, Sh.-Sh. Gong, Y.-X. Sun, J.-F. Tong, J. Yao // Журн. структурной химии. – 2011. – Т. 52. – №5. – С.1043-1049.

□ Авторы статьи:

| Малюта                                                                 | Ким                                                                  | Чурилова                                                              | Суховерская                                                    |
|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Надежда Григорьевна                                                    | Нина Михайловна                                                      | Нина Николаевна                                                       | Алена Владимировна                                             |
| к.х.н., доцент каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ. | к.х.н., доцент каф. технологии переработки пластических масс КузГТУ. | к.х.н., доцент каф. химии и технологии неорганических веществ КузГТУ. | -к.х.н., ассистент каф. общей и биологической химии КемГМА     |
| Тел.: 8-905-964-36-58                                                  | Тел.: 8-913-297-31-98                                                | Тел.: 8-905-913-50-94                                                 | e-mail: <a href="mailto:cav-79@yandex.ru">cav-79@yandex.ru</a> |

УДК 678.046.39

Т. Н. Теряева, О. В. Костенко, З. Р. Исмаилов, Н.В. Шикина,  
Н.А. Рудина, В.А. Антипова

#### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ПОЛЫХ МИКРОСФЕР

Алюмосиликатные полые микросферы (далее — зольные микросферы) образуются при высокотемпературном факельном сжигании каменных углей и представляют собой полые, почти идеальной формы силикатные шарики. Удачное сочетание экономических показателей с эксплуатационными свойствами — наличие ресурсов (зольные отходы тепловых электростанций), невысокая стоимость, низкая плотность, высокая прочность и

химическая стойкость — позволяют применять зольные микросферы в качестве наполнителей композиционных материалов, таких как облегченные бетоны, тампонажные цементы, сухие строительные смеси, огнеупорные материалы, полимерные композиции. [1-5]. Состав и свойства зольных микросфер определяются видом угля, поэтому необходимо изучение показателей в каждом конкретном случае [6, 7].