XX Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием)

Министерство образования и науки Российской Федерации

Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

XX ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ-ХИМИКОВ
(С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ)

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Нижний Новгород, 18-20 апреля 2017 г.

Нижний Новгород
Издательство Нижегородского госуниверситета
2017

УДК 54
ББК 24
Д 22

XX Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов **(**Нижний Новгород, 18–20 апреля 2017 г.). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2017. - 561 с.

ISBN 978-5-91326-377-3

В сборник включены тезисы докладов XX Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием). В ежегодных **конференциях**, проходящих в Университете Лобачевского**,** участвуют молодые ученые, аспиранты, студенты и школьники. Эти конференции способствуют активизации научно-исследовательской деятельности молодых ученых и специалистов, расширению их научного кругозора и связей между различными научными направлениями, обмену актуальной информацией, выявлению инновационного потенциала молодежи, расширению связей между наукой и производством.

ISBN 978-5-91326-377-3 УДК 54
ББК 24

Конференция проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Проект № 17-33-10034 мол_г.

© Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского, 2017

Электронная версия сборника тезисов докладов на сайте:
http://www.youngchem-conf.unn.ru/

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ЛОБАЧЕВСКОГО

РФФИ РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

СПОНСОРЫ

АНАЛИТ

ОРГКОМИТЕТ

Председатель
д.х.н., профессор Князев А.В. (декан химического факультета ННГУ)

Зам. председателя
к.х.н., доцент Асабина Е.А. (ННГУ)

Ученый секретарь
к.х.н., старший научный сотрудник Буланов Е.Н. (зам. декана химического факультетаННГУ)

Председатели секций
Секция 1: д.х.н., академик РАН Абакумов Г.А. (ИМХ РАН)
д.х.н., профессор Федоров А.Ю. (ННГУ)
Секция 2: д.х.н., академик Чурбанов М.Ф. (ИХВВ РАН)
д.х.н., профессор Князев А.В. (ННГУ)
Секция 3: д.х.н., профессор Дуров В.А. (МГУ)
д.х.н., профессор Крылов В.А. (ННГУ)
Секция 4: д.х.н., профессор Сережкин В.Н. (СамГУ)
д.х.н., профессор Игнатов С.К. (ННГУ)
Секция 5: д.х.н., профессор Гавричев К.С. (ИОНХ РАН)
д.х.н., профессор Маркин А.В. (ННГУ)
Секция 6: д.х.н., профессор Зверева И.А. (СПбГУ)
д.т.н., профессор Воротынцев И.В. (НГТУ)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель
д.х.н., профессор Князев А.В. (ННГУ)

Зам. председателя
к.х.н., доцент Асабина Е.А. (ННГУ)

Ученый секретарь
к.х.н., старший научный сотрудник Буланов Е.Н. (ННГУ)

СЕКЦИИ КОНФЕРЕНЦИИ

1. Органическая, биомедицинская, элементорганическая химия и химия высокомолекулярных соединений

2. Неорганическая химия, химия высокочистых веществ

3. Аналитическая химия и экология

4. Теоретическая и квантовая химия, фотохимия и спектроскопия

5. Физическая химия

6. Прикладные исследования и материалы

СОДЕРЖАНИЕ

СЕКЦИЯ 1. Органическая, биомедицинская, элементорганическая химия и химия высокомолекулярных соединений стр.

Fayoumi A., Lyubov D., Trifonov A Rare-earth metal complexes containing substituted diphenylmethyl ligands: synthesis and reactivity in isoprene polymerization 45

Tran Dinh Phien, Khaustova L.E., Shlykov S.A. Conformational behavior of cyanocyclohexanes and comparison with 1-cyano-heterocyclohexanes (heteroatom=N, Si, P) 46

Kulikov E., Dukova S., Zaitsev S., Polozov E. Amphiphilic Copolymers Based on Isobornyl Acrylate and Methacrylic Acid Obtained through the Use of RAFT Technique 47

Lazić S., Sovtić N., Govedarica D. Analysis of physicochemical properties of base oils for the rubber industry 48

Абсалямова Э.А., Киселёв А.Н., Градова М.А., Лобанов А.В., Сырбу С.А. Синтез и агрегационное поведение диазапорфирината цинка 48

Агафонова К.С., Гришин И.Д. Синтез лабильных карборановых комплексов рутения (II) с ацетонитрилом и другими двухэлектронными лигандами 49

Агафонов М.А., Кустова Т.П. Реакционная способность сахарина в сульфонилировании 50

Айдакова А.В., Кедик С.А., Шаталов Д.О., Михайленко Е.Н., Стерин И.В. Перспективы использования готовой лекарственной формы спрей на основе олигогексаметиленгуанидин гидрохлорида для лечения заболеваний полости рта 51

Акылбеков Н.И., Чугунова Е.А., Гаврилов Н.В., Газиев М.Р., Самсонов В.А., Бурилов А.Р. Дизайн новых антимикробных соединений на основе бензо[1,2-c][1,2,5]оксадиазол N-оксидов 52

Алчин Р.М., Хамидуллин О.Л., Мадиярова Г.М. Создание смесевых отвердителей на основе ароматических аминов для теплостойких полимеров 53

Алыева А.Б., Колякина Е.В., Сазанова Е.В. Влияние динитронов алифатического и ароматического строения на полимеризацию стирола 54

Аникина Е.А., Смолобочкин А.В., Газизов А.С., Бурилов А.Р., Пудовик М.А. Синтез 1-[арил(алкил)сульфонил]пирролидинов взаимодействием фенолов с N-(4,4-диэтоксибутил)сульфонамидами 56

Антонов Д.С., Тихомирова Т.В., Шапошников Г.П. Тетра-(4-(Е)-алкоксифенилдиазенил)фталоцианины 57

Арифуллин И.Р., Садиков А.Ю., Антонов А.А. Новые ингибиторы асфальтосмолопарафиновых отложений для тяжелых парафинистых нефтей 58

Асадуллина А.Э., Егоров Д.М., Догадина А.В. Синтез диалкиловых эфиров (5-амино-1,3,4-оксадиазол-2-ил) метилфосфоновой кислоты 59

Астафьева Т.В., Поддельский А.И., Фукин Г.К., Кузнецова О.В. Новые пространственно-экранированные пирокатехины, о-хиноны и комплексы трифенилсурьмы(V) на их основе 60

Ахмедов О.Р., Шомуротов Ш.А., Тураев А.С. Исследования влияния pH среды на величину антибактериального действия гуанидина карбоксиметилцеллюлозы 61

Балашова П.А., Говорова Д.К., Тихомирова Т.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. 4-Карбоксиметиленаминофталонитрил и фталоцианины на его основе 62

Алексанян К.Г., Белышева Д.А, Ботин А.А. Синтез металлокомплексных фталоцианиновых пигментов 63

Бобров Е.С., Алексанян Д.Р. Дутов М.Д., Кошелев В.Н. Синтез и исследование противогрибковой активности 2-арил-4-гидрокси-6-бромоиндолов и 2-арил-4-бромо-6-аминобензофуранов 64

Карпушина А.Н., Козлова С.К., Бобровская С.А., Ворошилова А.В., Протопопов А.В. Взаимодействие сульфатного лигнина с п-оксибензойной кислотой 65

Мясникова О.В., Бецина С.А., Фоминых Т.А., Бобровская С.А., Ворошилова А.В., Протопопов А.В. Химические превращения лигнина при взаимодействии с салициловой кислотой 66

Боровкова Н.А., Адамова Л.В., Сафронов А.П. Сорбция воды редкосшитыми ксерогелями на основе акриламида и геллана 67

Будников С.Ю, Саломатина Е.В, Смирнова Л.А. Синтез и свойства сополимеров на основе изоборнилакрилата и метилметакрилата 68

Бузина А.С., Кузнецова Ю.Л. Влияние комплексообразования радикала роста с три-н-бутилбором на полимеризацию виниловых мономеров в присутствии п-хинонов 69

Ваганова Л.Б., Малеева А.В., Пискунов А.В., Гришин Д.Ф. Полимеризация метилметакрилата с использованием композиций на основе катехолатов олова(IV) 70

Власов С.С., Ларькина М.С., Карманова О.А. Разработка методики активации карбоксильной группы цитрусового пектина 71

Гараев А.А., Проскурина В.Е. Флокуляция диоксида титана катионными (со)полимерами 72

Гимаева Ф.Р., Базунова А.А. Влияние суммарного заряда макромолекул сукцинамида хитозана на устойчивость частиц золя йодида серебра в полимер-коллоидных дисперсиях на их основе 73

Гиричева М.А., Гущин А.В. Синтез и исследование органических производных сурьмы и висмута с салициловой и ацетилсалициловой кислотой 74

Глазкова М.Е., Климова Е.А., Киселев А.Н., Агеева Т.А., Койфман О.И. Исследование координационного взаимодействия 5,15-бис-[(4'-(1Н-имидазол-1-ил)-фенил]-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрагептилпорфина с кобальт(II) тетра-пара-метокси-фенилпорфирином 75

Глинкова А.И. Исследование состава и структуры металлокомплексов цефуроксима 76

Гличева К.Р., Алексанян К.Г, Килякова А.Ю. Пигменты на основе химической модификации тринитротоуола 77

Гоглева О.А., Полякова И.В., Боровикова Л.Н., Писарев О.А. Синтез в эмульсиях Пикеринга гибридных органо-неорганических сорбентов со свойствами искусственных рецепторов глюкозы 78

Голованова К.В., Шилова С.В. Коллоидно-физические свойства сложноэфирных водных полиуретановых дисперсий 79

Головко А.О., Королева О.Н., Друца В.Л. Влияние аргинина на агрегацию белка ядерного экспорта NEP вируса гриппа А 80

Головко А.О., Королева О.Н., Друца В.Л. Система для изучения взаимодействия белка ядерного экспорта NEP вируса гриппа А с матриксным белком М1 in vitro 81

Голубев А.А., Сметанин И.А., Новиков М.С. Реакционная последовательность «Rh(II)-катализируемое раскрытие азиринового/изоксазольного цикла–циклоприсоединение Штаудингера» в синтезе новых бета-лактамов 82

Горчакова А.Д., Кустова Т.П. Кинетическое исследование аренсульфонилирования D,L-серина 83

Грушин П.Н., Гришин И.Д. Особенности сополимеризации метил- и 2-гидросиэтилметакрилата под действием систем на основе рутенакарборанов 84

Гырдымова Ю.В., Сударикова Д.В., Рубцова С.А., Кучин А.В. Новые S-производные кариофилланового ряда 85

Панов А.О., Давыдова Т.М., Плетнева М.Ю. Кросс-сочетание аминов при катализе наночастицами никеля, нанесенными на активированный уголь 86

Загребаев А.Д., Демёхин О.Д., Федик Н.С. Реакция электрофильных соединений с алкалоидом берберином 87

Загребаев А.Д., Демёхин О.Д., Федик Н.С. Новый класс биоактивных соединений на основе природного алкалоида берберина 88

Демина Н.С., Распутин Н.А., Русинов Г.Л., Чарушин В.Н. Новый подход в прямой С-Н функционализации [1,2,4]триазоло-[1,5-а]пиримидинов 89

Долибожко Н.В., Мешковая В.В., Юдашкин А.В. Синтез метилпроизводных 5-(1",3",4"-оксадиазолил-2")-2,2'-битиофенов 90

Дорская Е.В., Пестов С.М., Лейкин Ю.А. Кинетические аспекты синтеза селективных в ряду липидов анионитов с аминогруппами различного строения 91

Дрозд К.В., Манин А.Н. Фармацевтические сокристаллы противотуберкулезного препарата 92

Дукова С.В., Зайцев С.Д., Зотова О.С., Куликов Е.Е., Лудин Д.В. Гомо- и сополимеризация метакриловой кислоты со стиролом в условиях обратимой передачи цепи 93

Егиазарян Т.А. Синтез лактида из этилового эфира молочной кислоты в присутствии соединений редкоземельных металлов 94

Егорова А.В., Дмитриев А.В., Викторов Н.Б., Догадина А.В. Влияние основности аминомалонатов на закономерность образования этинфосфонатов 95

Маркова Е.В., Егоров Д.М., Свинцицкая Н.И., Эрхитуева Е.Б., Догадина А.В. Синтез 5-замещенных (7-оксо-7Н-тиазоло[3,2-а]пиримидин-3-ил)фосфонатов 96

Карцев Д.Д, Егоров Д.М., Питерская Ю.Л., Догадина А.В. Взаимодействие хлорацетиленфосфоната с замещенными бензимидазол-2-тионами 97

Еремина А.А., Кинжалов М.А. Циклометаллированные комплексы иридия(III) с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами 98

Жиганшина Э.Р. Аэросил и гидроксиапатит как наполнители в радикальной полимеризации метилметакрилата 99

Журавлева В.А., Коннова Е.А., Чернышова Е.Б., Тужиков О.И. Модификация пленок на основе хитозана диальдегидами крахмала и целлюлозы 100

Загребаев А.Д., Демёхин О.Д., Федик Н.С. Анализ таутомерных переходов малононитрила 101

Загребаев А.Д., Демехин О.Д., Турбин А.И., Федик Н.С. Квантово-механическое исследование механизма таутомерных превращений производных на основе 1,2-динитрозобензола 102

Залепкина С.А., Борисов А.В., Мацулевич Ж.В., Смирнов В.Ф. Структурные особенности 2-(хлороселанил)пиридин-1-оксида и синтезы на его основе 103

Зотов Ю.Л., Заправдина Д.М., Ежова К.А. Импортозамещающие добавки полифункционального действия для ПВХ-композиций на основе отечественного сырья 104

Зверева Е.А., Гришина Н.Ю., Сазонова Е.В., Артемов А.Н. Получение аминоспиртов и 1,3-оксазинанов, содержащих в своем составе фенильные и (η^6 - фенил)хромтрикарбонильные группы 105

Иванов И.С., Кедик С.А., Шаталов Д.О., Беляков С.В., Фёдорова М.М., Коваленко А.В., Твердохлебова А.М., Крупенченкова Н.В. Разработка перевязочного средства на основе олигогексаметиленгуанидин гидрохлорида, обеспечивающего раневую окклюзию и нормализацию регенеративных процессов 106

Изместьев А.Н., Газиева Г.А. Перегруппировка в ряду имидазотиазолотриазинов: от селективности к направленности 107

Кабирова Л.Р., Яркаева Ю.А., Хаблетдинова А.И., Зильберг Р.А., Сидельников А.В. Вольтамперометрическое определение пропранолола различных производителей с использованием композитных электродов 108

Калинина Е.А., Кузнецова Ю.Л. Влияние п-хинонов на радикальную полимеризацию метилметакрилата 109

Ким И.О. Разработка маслобензостойкого пластиката 110

Киреева Ю.Г. Изучение взаимодействия полиметилфенилсилоксана с триэтаноламином 111

Киселёв А.Н., Шарапов М.Ф., Сырбу С.А., Белецкая И.П. С-Р-функционализация для получения порфиринов 112

Ковалёва О.В., Мешковая В.В., Юдашкин А.В. Синтез 1,3,4-оксадиазолов, содержащих при углеродных атомах 1-адамантил- и 2,2'-битиофеновый заместители 113

Коваленко А.В., Шаталов Д.О., Кедик С.А., Фрумин Л.Е., Михайленко Е.Н., Крупенченкова Н.В., Ворошилова Е.А. Алюминиевая соль хондроитинсульфата как перспективная антацидная субстанция для противоязвенной терапии 114

Козина М.А., Корокин В.Ж., Рябов А.Д., Буланов Е.Н. Использование рыбного коллагена для получения новых биоматериалов 115

Козина Т.А., Маткивская Ю.О., Часова Ю.О, Семенычева Л.Л. Псевдоживая сополимеризация бутилакрилата с винилбутиловым эфиром 116

Колвина Е.В., Алексанян Д.Р., Дутов М.Д., Кошелев В.Н. Получение и исследование фунгицидной активности индолов на основе ТНБ 117

Колпакова Е.В., Мирзаянов И.И., Галимуллин Р.Н., Курамшин А.И., Галкин В.И. Полидентантные азотсодержащие лиганды во внутрисферном гидрофосфорилировании сопряженных гетеродиенов 118

Копцева Т.С. Взаимодействие $[(dpp\text{-}bian)AlH_2]^-[Li(Et_2O)_2]^+$ с 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенолом 119

Коротких Е.М., Боровикова Л.Н., Киппер А.И., Писарев О.А. Синтез наночастиц висмута и их стабилизация поливинилпирролидоном 120

Крайков В.А., Савельева Л.А., Самойлова Е.А., Сальников Д.С., Макаров С.В. Взаимодействие диоксида тиомочевины с глицином 121

Краснобров В.Д., Дорошенко И.А., Павлова А.С., Подругина Т.А., Зефиров Н.С. Синтез несимметричных конформационно закрепленных индотрикарбоцианинов 122

Крачковская А.В. Синтез солей 4-алкил-3-формилпирилия и исследование реакций катионов пирано[3,4-c]пирилия 123

Кривелева А.С., Шмыкова А.М., Виноградов Д.С., Подругина Т.А., Зефиров Н.С. Создание симметричных бисхромофорных карбоцианинов с гидрофильными заместителями различной природы 124

Крылова Н.А., Гришина Н.Ю., Сазонова Е.В., Артемов А.Н. Реакции конденсации N-фенилэтаноламина и его аренхромтрикарбонильного аналога с простейшими альдегидами 125

Жакина А.Х., Амирханова А.К., Кудайберген Г.К. Структурообразование водных растворов крахмала с гуматом натрия 126

Кузнецова А.А., Власова Е.А., Головашова Е.С., Макаров С.В. Взаимодействие пероксида водорода с тиомочевиной или её оксидами в присутствии терефталевой кислоты 127

Кузнецова Д.А., Тихомирова Т.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. Тетразамещенные фталоцианины, содержащие фрагменты салициловой кислоты 128

Кузнецов Д.Н., Кобраков К.И. Синтез полифункциональных органических соединений на основе 2,4,6-тригидрокситолуола 129

Кузьмина Н.С., Нючев А.В., Отвагин В.Ф., Койфман О.И., Федоров А.Ю. Синтез фотоактивных противоопухолевых конъюгатов на основе природных порфиринов и различных углеводов 130

Курбатова Е.А., Кустова Т.П., Лисихин Г.Л. Квантово-химическое исследование производных индазола 131

Курзенков И.В. Введение полифторированных алкилбензолов в реакцию с оксидом углерода(II) в условиях катализа SbF_5 132

Курочкина Д.Ю., Гришин И.Д. Контролируемый синтез высокомолекулярного полиакрилонитрила и сополимеров на его основе 134

Лаханина Е.А., Андреев П.В., Гущин А.В. Диметакрилат триметилсурьмы как новая добавка к полимерным сцинтилляторам 135

Ле Д.М., Климов В.В., Брюзгин Е.В., Навроцкий А.В. Модификация целлюлозосодержащих материалов сополимерами глицидилметакрилата и алкилметакрилатов для придания супергидрофобных свойств 136

Лесников М.К., Головнев Н.Н. Органический сокристалл ципрофлоксацина с барбитуровой кислотой 137

Лизякина О.С., Ваганова Л.Б., Чегерев М.Г., Пискунов А.В., Гришин Д.Ф. Полимеризация виниловых мономеров в присутствии 4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-о-иминохинона 138

Линникова О.А., Толпыгин А.О., Черкасов А.В., Трифонов А.А. (Бис)амидные и (бис)тетраметилалюминатные комплексы редкоземельных элементов с тридентатным амидинатным лигандом. Синтез, строение и изучение каталитической активности в полимеризации изопрена 139

Лищук В.А., Колобов А.В. Синтез 3-феноксидигидрофуран- и 3-фенилсульфонилдигидрофуран-2,5-дионов 140

Лоскутов Н.А., Кожанов К.А. Окислительное присоединение к о-семихиноновым комплексам родия 141

Лудин Д.В., Дукова С.В., Зотова О.С., Куликов Е.Е., Зайцев С.Д. Влияние добавок органоборанов и п-хинонов на микроструктуру сополимеров стирола и метилакрилата 142

Люткин А.С., Орлов В.Ю. Влияние оксида железа (III) на синтез 2-нитродифенилового эфира 143

Салькеева Л.К., Тайшибекова Е.К., Сугралина Л.М., Минаева Е.В., Макин Б.К., Абайдильдин Т.А., Салькеева А.К. Синтез новых фосфорилированных производных тетра-N-метилолгликолурила 144

Малеева А.И., Калистратова О.С., Гущин А.В., Самсонов М.А. Синтез производного трифенилсурьмы с бутен-3-овой кислотой 145

Малеева А.И., Калистратова О.С., Гущин А.В. , Самсонов М.А. Синтез производного трифенилвисмута с бутен-3-овой кислотой 146

Манин А.Н., Дрозд К.В. Получение сокристаллов с винной кислотой 147

Манькова П.А., Мешковая В.В., Юдашкин А.В. Синтез производных 1,3,4-оксадиазолов на основе 2-камфоренилтиофена 148

Маркелова Е.С., Морозов А.Г. Полимеризация с раскрытием цикла L-лактида на комплексах непереходных металлов с редокс-активным аценафтен-1,2-дииминовым лигандом 149

Менгель Я.С., Елисеева А.С. Новые наноматериалы на основе октакарбоксифталоцианинатов как гетерогенные катализаторы в реакциях окисления 150

Меркулова Е.А., Колобов А.В. Однореакторный синтез N-арилимидов 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты 151

Митусова К.А., Титова А.В., Боровикова Л.Н., Киппер А.И., Писарев О.А. Влияние pH среды на спектры поглощения и размеры нанокомпозита серебра с химотрипсином 152

Моисеева А.А. Синтез физиологически активных соединений в ряду производных камфоры с использованием методов "клик"-химии 153

Шишкин В.Е., Анищенко О.В., Шевченко М.А., Мороз А.А. Изучение СН-кислотных свойств фосфорилированных ацетимидатов 154

Шишкин В.Е., Анищенко О.В., Шевченко М.А., Мороз А.А., Кошелева И.А., Кольченко Е.А. Новые структуры С-фосфорилированных диимидатов 155

Мороз М.В., Фадейкина И.Н., Мухина И.В. Спектральные характеристики сырья для мицеллярной косметики 156

Морозова А.П., Знойко С.А., Вашурин А.С., Кузьмин И.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. Синтез и исследование свойств фталоцианинов кобальта(II), содержащих фрагменты меркаптобензойной или тиосалициловой кислоты 157

Мустакимов Р.А. Изучение природы взаимодействия компонентов полимер-коллоидной дисперсии поливинилпирролидон-золь йодида серебра 158

Назмиева А.Ф., Селиванова Н.М., Клочков А.Н., Галяметдинов Ю.Г. Гексагональные лиотропные жидкокристаллические фазы -платформы для инкорпорирования биомолекул 159

Насертдинова А.Д., Хусаинов А.Д. Влияние кинетики вулканизации пероксидной системы на свойства динамических термоэластопластов на основе полиизопренового каучука и полипропилена 160

Наход М.А. Синтез адамантиленароматических диаминов и полиимидов на их основе 161

Нугбиеньо Л.К., Гармонов С.Ю., Булатов А.В. Автоматизированное спектрофлуориметрическое определение прокаинамида в слюне 162

Одиноков А.В., Будруев А.В., Пронина А.Л. Медь(II)-катализируемое аминирование sp^3 C−H связи при термолизе эфиров орто-азидобензойной кислоты 163

Осипенко А.А., Полякова И.В., Боровикова Л.Н., Писарев О.А. Специфичность сорбции холестерина гранульными органо-неорганическими поверхностно импринтированными сорбентами 164

Отвагин В.Ф., Нючев А.В., Кузьмина Н.С., Койфман О.И., Федоров А.Ю. Создание противоопухолевых конъюгатов на основе природных порфиринов и ариламинохиназолинов 165

Офицерова Е.С., Шкляренко А.А., Яковлев И.П., Федорова Е.В. Изучение взаимодействия этил[(4,6-дигидроксипиримидин-2-ил)тио]ацетата с реактивом Вильсмайера-Хаака 166

Пелёдина А.А., Тихомирова Т.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. Тетра-(4-бифенилокси)фталоцианины 167

Петрова Д.В., Семейкин А.С., Сырбу С.А. Синтез мезо-арилзамещенных корролов и их металлокомплексов 168

Печникова Н.Л., Макаревская Т.Ю., Агеева Т.А. Твердофазное получение водорастворимых полимерных композиций, содержащих Со-фталоцианин 169

Пичугина А.А., Цыро Л.В., Унгер Ф.Г. Состав и структура желчных камней 170

Планкин Г.С., Селихов А.Н., Трифонов А.А. Трисалкильные комплексы редкоземельных элементов, содержащие активную M-C связь. Синтез, строение и изучение каталитической активности полимеризации изопрена 171

Плотникова А.В., Адельшина М.В., Курамшин А.И., Галкин В.И. Оценка кислотности продуктов реакции диалкилфосфитов с гексакарбонилхромом(0) 172

Подрезова Е.В., Ларькина М.С., Подрезов В.В., Мациевский А.М. Окислительное расщепление циклогептанона 173

Полозов Е.Ю., Куликов Е.Е, Зайцев С.Д. Синтез амфифильных блок сополимеров в присутствии переключаемых RAFT-агентов 174

Попова М.С., Будников С.Ю. Влияние набухания на свойства полимерных материалов 175

Порываева Е.А. Получение лактида из молочной кислоты в присутствии соединений редкоземельных металлов 176

Поскин Н.Д., Анашкина А.А., Антонова Е.Н. Ферментативная активность некоторых фармацевтических препаратов панкреатического ряда 177

Проворова Э.Р., Нафикова Р.Ф., Ахметханов Р.М. Применение нафтеновых масел Nytex 810 и Nytex 820 при пластификации поливинилхлорида 178

Пронина А.Л., Будруев А.В., Одиноков А.В. Исследование фотохимической реакции фенилазида с азидосодержащими субстратами в полярных растворителях 179

Ремизов Ю.О., Певзнер Л.М., Петров М.Л. Трансформация производных 4-(фуран-3-ил) -1,2,3-тиадиазола под действием сильных оснований 180

Рогожин А.Е., Есипович А.Л., Канаков Е.А., Миронова В.Ю., Отопкова К.В., Щегутова Е.Н. Влияние кальциевых солей жирных кислот на фазовое равновесие в системе МЭЖК-глицерин-кальциевые соли 181

Рябкова О.А., Шарова А.Ю., Саломатина Е.В., Смирнова Л.А. Влияние состава гибридных органо-неорганических сополимеров, содержащих полититаноксид, на их фотохромные свойства 182

Рязанов К.С., Хусаинова Л.И., Хафизова Л.О., Тюмкина Т.В., Джемилев У.М. Синтез 4-замещенных 2-фенил-1,3,2-диоксабороланов реакцией 2-замещенных 1-фенилбориранов с N-метилморфолин-N-оксидом 183

Савинова А.И., Знойко С.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. Синтез и свойства бифункционально-замещенных металлофталоцианинов с нитро- и арилоксигруппами 184

Савинова М.В., Панина Е.А., Румянцев С.С., Садиков А.Ю., Ширшин К.К. Влияние ингибиторов коррозии на загущающие свойства полиакриловых загустителей в водно-органических растворах 186

Садикова Л.М. , Садыкова Ю.М., Залалтдинова А.В., Бурилов А.Р., Пудовик М.А., Митрасов Ю.Н. Синтез новых типов функционально замещенных каркасных фосфонатов 187

Садиков А.Ю., Арифуллин И.Р., Савинова М.В., Ожогин С.А. Исследование поверхностно-активных свойств N-[3-(диэтиламино)алкил](мет)акриламидов 188

Самсонов М.А., Калистратова О.С., Малеева А.И. , Фукин Г.К. Экспериментальное исследование электронной плотности в кристаллах комплекса $Ph_3Sb(O_2CCH_2\text{-}CH{=}CH_2)_2$ 189

Саутина Н.В., Силахина К.В., Галяметдинов Ю.Г. Самоорганизующиеся структуры на основе лецитина для направленной доставки цефотаксима 190

Козловцев В.А., Сердюкова К.С., Алейникова Т.П., Гусева Е.С. Дегидрирование этилбензола под действием ИК-излучения в присутствии смешанных катализаторов 191

Серова М.А., Каналош А.А., Потехина О.В., Знойко С.А., Головашова Е.С., Шапошников Г.П. Октаарилзамещенные фталоцианины, их сульфо- и алкилсульфамоилпроизводные. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства 192

Симанская К.Ю, Гришин И.Д. Синтез (со)полимеров на основе стеарилметакрилата и оценка их влияния на низкотемпературные свойства экологически чистого дизельного топлива 193

Синичкина А.А., Мешковая В.В., Юдашкин А.В. Синтез 2,2'-битиофенов, содержащих в положении (5) бензоксазиновый фрагмент 194

Смолобочкин А.В., Газизов А.С., Аникина Е.А., Бурилов А.Р., Пудовик М.А. Реакции N-(4,4-диэтоксибутил)мочевин и N-(4,4-диэтоксибутил)сульфонамидов с фенолами: синтез 1-карбоксамид- и 1-сульфонил-2-арилпирролидинов 195

Соков С.А., Бунев А.С., Сухоносова Е.В. Полный синтез тиаспорина В и его структурных аналогов 195

Соловьева К.А., Царева Е.А., Соболев В.И. Оптимизация условий синтеза 11H–индено[1,2-b]хиноксалин оксима 196

Стахи С.А., Гришин И.Д. Влияние сомономеров на контролируемый синтез полиакрилонитрила 197

Верховых Д.А., Стещенко А.А., Свистунова И.В. Синтез и исследование полиядерных ацетилацетонатных комплексов кобальта 198

Талина К.Ю., Сухоносова Е.В., Бунев А.С. Структурно ориентированный дизайн низкомолекулярных ингибиторов EGFR-киназы 199

Титова Е.Ю. Исследование термостабильности полиорганосилоксана при введении аморфного бора 200

Тихонова А.А., Максютова Э.И., Сидельников А.В., Гуськов В.Ю. Композитные энантиоселективные сенсоры на основе полиариленфталидных пленок и производных урацила 201

Трифонов А.В., Кибардина Л.К. , Иванова Ю.И., Пудовик М.А., Бурилов А.Р. Реакции пиридоксаля и аминофуропиридина с фенолами и полифенолами. Синтез 1-арилфуропиридинов 202

Симонова М.А., Хайруллин А.Р., Тюрина В.О., Никулин В.Я., Филиппов А.П. Процессы самоорганизации в растворах тройных амфифильных привитых сополимеров полиимидной основной цепью и боковыми цепями, которые являются блок-сополимерами полиметакриловой кислоты и полиметилметакрилата 203

Фам Ким Дао, Навроцкий В.А. Выделение натурального каучука из латекса поли-N,N'-диметил-N,N'-диаллиламмонийхлоридом 204

Фаткуллина Э.Д., Губайдуллин Р.А., Проскурина В.Е., Рахматуллина А.П., Галяметдинов Ю.Г. Флокуляция охры модифицированным пектином и полимер-неорганическими гибридами 205

Фатыхова Л.А., Романова С.М. Изучение новых соединений на основе эфиров целлюлозы 206

Загребаев А.Д., Демёхин О.Д., Федик Н.С. Установление структуры нового производного природного алкалоида берберина с пикрилхлоридом 206

Загребаев А.Д., Демёхин О.Д., Федик Н.С. Введение NO-донирующих групп в производные берберина 207

Фёдорова М.М., Шаталов Д.О., Кедик С.А., Айдакова А.В., Иванов И.С., Беляков С.В., Стерин И.В., Твердохлебова А.М., Михайленко Е.Н. Разработка лечебно-профилактического лекарственного средства на основе растительного сырья 208

Зотов Ю.Л., Фролова А.С., Губанов А.Н. Окисление длинноцепочных алканов и их монохлорпроизводных кислородом воздуха 209

Хисамова Г.И., Баранова Ю.Г., Плотникова Л.В., Поляничко А.М., Успенская М.В. Влияние ионов трехвалентных металлов на конформацию человеческого альбумина 210

Христолюбов Д.О., Любов Д.М., Трифонов А.А. Бисалкильные комплексы щелочных- и редкоземельных металлов, содержащие бис(пара-толуидин)метильный лиганд 211

Царева Е.А., Соловьева К.А., Соболев В.И. Оптимизация условий синтеза 11H–индено[1,2-b]хиноксалин–11–она 212

Чернова В.В. Реологическое поведение растворов неионогенных и ионогенных полимеров 213

Чернышова Е.Б., Тужиков О.И., Ярцева В.М. Гидрофобизация акролеином материалов на основе хитозана 214

Чеснов А.А., Тихомирова Т.В., Шапошников Г.П. 4-Бромфеноксифталонитрил и фталоцианины на его основе 215

Шаброва Е.С., Бикбаев Б.И., Проскурина В.Е., Галяметдинов Ю.Г. Модифицированный пектин в процессах флокуляции модельных дисперсных систем 216

Шаброва Е.С., Кандыба К.С., Назипова А.Ш. Седиментация модельных дисперсных систем природными и синтетическими флокулянтами 217

Шеянова А.В., Панова Ю.С., Золотарёва Н.В. Получение соединений фосфора на основе 2,2′-азопиридина 218

Ширшин К.К., Сафонов А.Н., Ершов Д.А., Гущин А.В. Изучение процесса каталитического амидирования биодизеля диметиламинопропиламином 219

Шомуротов Ш.А., Ахмедов О.Р., Тураев А.С. Лекарственные комплексы на основе модифицированных полисахаридов 220

Шувалов С.Э., Кузнецова Ю.Л. Изучение инициирующей способности 9-метил и 9,10-диметилзамещёных пероксиантроценов 221

Шуршина А.С. ИК-спектроскопическое исследование взаимодействия пектина с цефазолином 222

Яковлева В.Д., Фирстова А.А., Кофанов Е.Р. Разработка синтеза дикарбоновых кислот, содержащих циклогексановый и норборнановый фрагменты 223

Яковлев И.В., Боровикова Л.Н., Киппер А.И., Писарев О.А. Нанокомпозиты противоопухолевого антибиотика дауномицина с наночастицами селена 224

СЕКЦИЯ 2. Неорганическая химия, химия высокочистых веществ

Алахмад А., Князев А.В., Комшина М.Е., Савушкин И.А. Изучение уранильных комплексов с глицином и аланином 225

Александров А.А., Савиных Д.О. Новые фосфато-силикаты со структурой NZP. Синтез порошков и керамик, изучение теплового расширения 226

Алексеев А.А., Залымова И.А. Синтез и фазообразование фосфатов

$AB[MgZr(PO_4)_3]_{3\infty}$(A = Na–Cs, B = Sr, Ba, Pb, Ni) 227

Балуева К.В., Плехович А.Д., Дорофеев В.В., Кутьин А.М. Термодинамические свойства стёкол TeO_2-ZnO-La_2O_3-Na_2O в диапазоне температур 300 – 950 К 228

Белозеров Ю.С., Буланов А.Д., Потапов А.М., Стешин М.О. Фракционная разгонка пентакарбонила железа природного изотопного состава 229

Бочарова И.В., Куншина Г.Б. Зависимость Li-ионной проводимости твердых электролитов LATP от микроструктуры образцов 230

Брюзгина А.В., Ёлохова А.А. Урусова А.С., Черепанов В.А. Синтез и кристаллическая структура $YBaFe_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Cu, Co) 231

Бузгон Е.А., Губанова Т.В., Гаркушин И.К. Стабильный тетраэдр LiCl-$LiVO_3$-Li_2CrO_4-NaCl четырёхкомпонентной взаимной системы Li, Na || Cl, VO_3, CrO_4 232

Бутрина О.В. Синтез и исследование сложных фосфатов $Zn_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ 233

Васильева А.А., Трошин А.Н. Синтез порошков фосфорсодержащих поллуцитоподобных соединений и получение керамики для иммобилизации отходов радиохимических производств 234

Веселова С.В. Структура и магнитные свойства гидридов и нитридов сплавов системы Sm-Fe-Al 235

Гаврин С.А., Горяев В.М., Сибиркин А.А. Формирование кристаллических фаз в системе TeO_2 – WO_3 – La_2O_3 236

Глухова И.О., Абросимова С.М. Синтез и исследование фазообразования сложных фосфатов, содержащих элементы в степени окисления +2 и +3 237

Глухова И.О. Синтез и структурное исследование двойных фосфатов $M_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ (M – Mn, Co, Ni, Cu, Zn) 238

Глявина А.М., Трошин О.Ю. Сравнительная характеристика кремния и германия и их соединений 239

Головкина Л.С., Болдин М.С., Сахаров Н.В. Композиционные материалы типа «cermet» на основе оксида $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ со структурой граната. Получение. Свойства 240

Горяев В.М., Сибиркин А.А., Гаврин С.А., Назмутдинов М.Д., Панова А.А. Область стеклообразования системы TeO_2 − MoO_3 − Pr_2O_3 241

Гребеньков К.С., Трошин О.Ю., Буланов А.Д. Получение тетрахлорида кремния-28 по реакции тетрафторида кремния-28 и трихлорида алюминия 242

Демидов Д.Н., Князев А.В., Князева С.С. Высоко- и низкотемпературные рентгеновские исследования $ZnLiNbO_4$ 243

Дмитриенко А.С., Боков А.И. Синтез сульфат-фосфатов со структурой минералов коснарита и эвлитина 244

Дручек С.В., Мустафина А.А. Антифрикционные и антикоррозионные покрытия на основе дисульфида молибдена и графита 245

Жарова А.А., Комендо И.Ю. Получение высокочистого калия дигидрофосфата с применением неорганических коллекторов 246

Зернова Н.С., Вельмужов А.П. Получение халькогенидных стекол и волоконных световодов для FEWS спектрометрии 248

Ибрагимова М.Р. Координационные соединения никеля с амидами кислот 249

Козина А.А., Федотова И.Г., Карзанов В.В., Сибиркин А.А. Определение содержания Mo (V) в стеклах системы TeO_2 – MoO_3 – La_2O_3 из оптических спектров поглощения 250

Комшина М.Е., Савушкин И.А., Лукоянов А.Ю. Получение и некоторые свойства ортосиликата тория 251

Коршак К.С., Буланов Е.Н., Корокин В.Ж., Алексеева Ю.В., Князев А.В. Структурные исследования сульфатдигерманата свинца 252

Трошин А.Н., Кошкин В.А., Васильева А.А., Боряков А.В., Болдин М.С. Использование ферроцианидных солей в пирохимической технологии очистки расплава электролита LiCl-KCl от ПД с последующим переводом их в минералоподобную керамику для захоронения 253

Кравченко К.Н., Суровая В.Э. Извлечение V_2O_5 из отработанного ванадиевого катализатора сернокислотного производства 254

Кузнецов Д.Д., Пермин Д.А. Получение нанопорошков оксида тербия методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза 255

Лавренов Д.А. Синтез и фазообразование фосфатов $Mg_{0.5+x}Zn_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ 256

Лесина Ю.А., Федотова И.Г., Сибиркин А.А., Гаврин С.А. Исследование стеклообразования и фазообразования в системе $TeO_2 – MoO_3 – La_2O_3$ 257

Ломакин М.С., Туманян А.С., Медведева Ю.А., Замятин О.А. Стеклообразующая способность тройной системы $TeO_2 – ZnO – CuO$ 258

Савушкин И.А., Комшина М.Е., Лукоянов А.Ю. Структурные исследования пентанитратных комплексов тория 259

Майоров П.А. Синтез и исследование каркасных фосфатов состава $Pb_{0.5+x}M_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M = Cu, Ni) 260

Манаков Н.В., Новиков С.А. Кристаллические структуры глутаратсодержащих комплексов урана(VI) с производными карбамида и ацетамидом 261

Медведева Ю.А., Замятин О.А., Сибиркин А.А. Исследование стеклообразующей способности теллуритно-молибдатных стекол, содержащих оксид висмута 262

Медведева Ю.А., Замятин О.А. Исследование области стеклообразования тройной системы TeO_2-ZnO-NiO system 263

Морева Ж.А., Блохина А.Г., Князев А.В. Высокотемпературные исследования соединений с общей формулой $ABTeO_6$ (A = H_3O^+, K, Cs, Rb, B = Nb, Sb) 264

Морозов Р.А., Тупикова Е.Н. Изучение реакций разложения тетраамминов платины и палладия с металлат-ионами в гидротермальных условиях 265

Муравьёва А.А., Князев А.В., Ладенков И.В. Комплексное структурное исследование сложных титансодержащих оксидов со структурой голландита 266

Науменко Е.В., Трошин О.Ю., Чернова О.Ю. Равновесие жидкость-пар в системе $SiCl_4$ - $SiCl_{4-n}F_n$ (n=1÷4) 267

Потанина Е.А., Сахаров Н.С. Изучение поведения сложных вольфраматов при изменении температуры 268

Пушихина О.С., Богачев Н.А., Скрипкин М.Ю. Особенности образования кристаллосольватов в системах CdI_2 – DMSO – Solv, где Solv = DMA, DMF, DX и H_2O 269

Пушкова Д.А., Головкина Л.С., Орлова А.И. Оксид $Y_3Al_5O_{12}$ со структурой граната. Синтез порошков и керамик. Свойства 270

Пьянкова Д.В., Михайловская З.А. Электропроводность и структурные особенности материалов на основе молибдата кальция 272

Рябова М.Ю., Скуднев В.Ю., Гиренко Е.Е., Каликинцева Д.А., Бузько В.Ю. Свойства наноразмерного литий-кобальт-цинкового феррита 273

Рябова М.Ю., Скуднев В.Ю., Мироненко А.А., Коротких О.В., Бузько В.Ю. Свойства наноразмерного литий-никель-цинкового феррита 274

Савиных Д.О. Фосфаты $Ca_{0,5(1+x)}Zr_{2-x}Fe_x(PO_4)_3$ со структурой NZP. Синтез, характеризация, тепловое расширение 275

Седов В.А., Шварев Р.Р. Фазообразование и строение фосфатов $Ln_{⅓}Ti_2(PO_4)_3$ 276

Смирнова К.А., Дробот Д.В., Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Светогоров Р.Д. Синтез $CuNb_3O_8$ методом сверхкритического флюидного антисольвентного осаждения (SAS) с использованием сплава Nb-Cu в качестве предшественника 277

Старикова Т.Н., Буланова Т.В. Получение топлива из CO_2 278

Сыров Е.В., Крашенинникова О.В., Князев А.В. Получение новых слоистых перовскитов трансформацией фаз Диона - Якобсона 279

Токарев М.Г., Потанина Е.А., Болдин М.С., Ланцев Е.А. Получение и исследование порошков и керамик на основе молибдатов Sr и Nd со структурой шеелита 281

Флейшер А.Ю., Трус И.Н., Мациевский И.В. Влияние строения молекул органических химических добавок на кинетику помола клинкера 282

Филатов А.И. Исследование оптических и люминесцентных свойств стекол системы Ge-Ga-As-Se-Pr (3+) 283

Финогенов А.А., Фролов Е.И. Определение эвтектического состава в трехкомпонентной системе $LiF-Li_2CO_3-Li_2SO_4$ 284

Хоанг Х.И., Ахмадуллин Р.М., Ахмадуллина Ф.Ю., Закиров Р.К., Ахмадуллина А.Г. Исследование продуктов жидкофазного окисления неорганических сульфидов в водной среде в присутствии гомогенного катализатора на основе 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-стильбенхинона 285

Челюбеев М.Г. Синтез и изучение строения фосфатов $RR'_2(PO_4)_3$ (R – элементы в степени окисления +3) 286

Шапошников В.А. Определение коэффициента разделения и коэффициента молекулярной диффузии примеси бария в селене 287

Шимин Н.А., Клепов В.В. Новые метакрилатоуранилаты Sr и Ba 288

Шипилов А.С. Синтез, строение и тепловое расширение арсенатов и арсенат-фосфатов циркония и щелочноземельных металлов 289

СЕКЦИЯ 3. Аналитическая химия и экология

Degtev M.I., Yuminova A.A., Maksimov A.S. Organic-solvent-free extraction systems with phase separation based on antipyrine, sodium sulphate and water for extraction of methal ions microamounts 291

Аетов А.У., Усманов Р.А., Габитов Р.Р., Мазанов С.В. Анализ результатов процесса сверхкритического водного окисления 292

Аристархова Д.В., Мосягин П.В. Исследование возможности определения низких концентраций некоторых токсичных и ядовитых веществ с помощью различных аналитических методов 293

Белякова И.С., Машин Н.И. Атомно-эмиссионное определение Zn, Cr и Ni в пленкообразующем удобрении на полимерной основе 293

Болховская Т.Д. Обнаружение и определение иодидов в продуктах и фармпрепаратах 294

Бухаринова М.А., Стожко Н.Ю., Брайнина Х.З. Исследование размерных эффектов при электроокислении мочевой кислоты на золотых наночастицах 295

Вотинова Т.В., Рогачева Х.П. Современный уровень загрязнения полихлорированными бифенилами экосистемы акватории Крымского полуострова 297

Гайнуллина Ю.Ю., Габдульманова А.Ф., Гареева А.Н. Энантиоселективность неподвижных фаз на основе меламина 298

Глазунов И.А., Фадейкина И.Н. Определение содержания оксигенатов в бензинах методом ИК-Фурье спектроскопии 299

Голованова В.А., к.х.н. Новикова Е.А., к.х.н. Тупикова Е.Н. Определение содержания агрессивных ионов в атмосфере при проведении коррозионных испытаний 300

Гусев Г.И., Гущин А.А., Курачева Н.М., Демьяновская А.В. Восстановление сорбентов, используемых в системе очистки воды методом химии высоких энергий 301

Гусев Г.И., Гущин А.А., Курачева Н.М., Демьяновская А.В. Исследование характеристик сорбентов, используемых при очистке сточных вод от нефтепродуктов 302

Давлюд Д.Н., Воробьёв П.Д., Шестак И.В. Флокулирующая активность акриламидных (со)полимеров в солевых средах 303

Деев В.А., Савинов С.С. Зависимость качественного и количественного элементного состава кофе от материала упаковки хранения 304

Долбич В.А., Савинов С.С. Дуговой атомно-эмиссионный спектральный анализ без предварительной пробоподготовки 305

Дубровский Д.И., Сидельников А.В., Гуськов В.Ю., Кабирова Л.Р. Энантиоселективный импедансометрический сенсор на основе модифицированного сорбентами стального электрода 306

Дудоладова А.Д. Нестероидные противовоспалительные препараты. Определение ибупрофена 307

Егорова Е.В., Мосягин П.В., Смирнова Л.В. Использование метода введения больших по объему проб при газохроматографическом определении эфиров ортофосфорной кислоты 308

Ермакова Н.В., Хвалёва А.А., Садкова И.М. Исследование летучих компонентов лекарственного растения «календула лекарственная» и спиртового экстракта на его основе 309

Жумаева Д.Ж. Физико-химические характеристики угольных адсорбентов 310

Зверьков Н.А., Савинов С.С. Оптимизация анализа жидкостей со сложной матрицей методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии 311

Кабирова Л.Р., Яркаева Ю.А., Хаблетдинова А.И., Зильберг Р.А., Сидельников А.В. Вольтамперометрический «электронный язык» на основе композитных электродов для определения пропранолола различных производителей 312

Канашина Д.Л., Тимофеева И.И., Булатов А.В. Новый метод микроэкстракционного выделения пестицидов из сложных по составу объектов анализа 313

Лебедев А.Н., Карсункина А.С., к.х.н. Новикова Е.А., д.х.н. Платонов И.А. Концентрирование малолетучих органических соединений на сорбционных материалах на основе металлорезины 314

Касьянов З.В., Непогодина Е.А. Фармакогностическое изучение пупавки красильной – нового потенциально лекарственного вида растения 315

Гущин А.А., Козлов А.А., Нечаева И.А., Квиткова Е.Ю. Изучение процессов трансформации 2,4-дихлорфенола в газовой фазе под действием плазмы барьерного разряда 316

Кондратьев С.О., Востриков С.В., Нестерова Т.Н. Субкритический флюид как среда для переработки изделий из ПЭТ 317

Кононов А.С., Савинов С.С. Атомно-эмиссионное определение микроэлементов в табаке с предварительной минерализацией образцов 317

Котов С.В. Загрязнение хлорорганическими пестицидами экосистемы Азовского моря в 2015 г. 318

Кривощеков С.В., Власов С.С., Юсубов М.С. Определение гексафторида серы методом ГХ-МС с использованием капиллярной колонки 319

Крылова А.С., Свешникова И.П., Лизунова Г.М. Применение ионоселективных электродов на основе тетрафенилбората натрия для определения основного вещества в алкалоидсодержащих лекарственных препаратах 320

Ксенофонтов А.А., Ступикова С.А., Гусева Г.Б., Антина Е.В. Тушение флуоресценции бис(дипиррометената) цинка(II), иммобилизованного в этилцеллюлозу, парами толуола 321

Куваева А.О. Определение содержания щавелевой кислоты в присутствии серной кислоты методом потенциометрического титрования 322

Кудимова М.В., Левин В.О. Экологические аспекты развития новых нетрадиционных технологий получения низших олефинов 323

Кузьмина О.К., Грибова Е.Д., Мухина И.В. Разработка способа анализа группы индикаторов в пластовых водах при их совместном присутствии 324

Кулдашева Ш.А., Эшметов И.Д. Химическое закрепление песков Кок-Дарьи Арала от ветровой эрозии 325

Лаевская Е.В., Матрунчик Ю.В., Чередниченко Д.В., Воробьев А.Д. Исследование состава и оценка возможности применения продуктов переработки глиносодержащих отходов калийного производства 327

Лялина Е.И., Фокина А.И., Ашихмина Т.Я. Химический состав и токсичность глутатионсодержащих растворов сульфата меди(II) 328

Максютова Э.И., Тихонова А.А., Сидельников А.В., Гуськов В.Ю. Вольтамперометрическая классификация оптически активных изомеров пропранолола с использованием полиариленфталидных мультисенсорных систем 329

Мурзина К.А., Яркаева Ю.А., Зильберг Р.А. Электрохимическое окисление триптофана на модифицированном полиариленфталидом стеклоуглеродном электроде 330

Мурзина К.А., Яркаева Ю.А., Проворова Ю.Р., Зильберг Р.А. Энантиоселективный вольтамперометрический «электронный язык» для анализа аминокислот 331

Бельцов В.А., Мухина И.В., Грибова Е.Д. Исследование распределения алифатических одноатомных спиртов C_2-C_5 в двухфазной системе «пластовая вода – декан» 332

Наянова Ю.В., Елипашева Е.В. Фотометрическое определение арсенат- и арсенит-ионов в питьевой воде с использованием редокс-индикатора метиленового голубого 333

Нечаева Д.В., Шишов А.Ю., Булатов А.В. Электрохимическое определение сероводорода в судовом топливе с использованием бумажных микрочипов 334

Орлова К.А., Елипашева Е.В. Фотометрическое определение сурьмы(III, V) с использованием редокс-индикатора метиленового голубого 334

Отопкова П.А. Изотопный анализ высокообогащенного тетрафторида кремния-28 методом ИСП МС высокого разрешения 335

Панкратова А.А., Елипашева Е.В. Фотометрическое редокс – определение хромат-ионов и катионов Cr^{3+} в питьевой воде централизованного водоснабжения 336

Разживин А.В., Савинов С.С. Возможности атомно-эмиссионной спектрометрии в анализе соков 337

Семенова Е.Р., Гущин А.А., Извекова Т.В., Шулык В.Я. Применение тлеющего разряда для очистки сточных вод, загрязненных хлорорганическими соединениями 338

Семенов А.М. Об одной модели динамики сорбции органических молекул мезопористыми материалами 339

Сироткин Р.Г., Елипашева Е.В. Ионохроматографическое определение фторидов, бромидов и нитратов в питьевой воде различной минерализации 340

Созонов Д.И., Бумагина Н.А. Экстракционно-фотометрическое обнаружение катионов цинка с использованием 3,3′-бис(дипиррометена) 341

Стахевич С.И., Горбацевич Г.И. Спектрофотометрическое определение 2-(4,6-ди-трет-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфанил)-уксусной кислоты 342

Стахевич С.И., Горбацевич Г.И. Алкалиметрическое определение 2-(4,6-ди-трет-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфанил)уксусной кислоты 343

Стешин М.О., Белозеров Ю.С. Анализ пентакарбонила железа методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой 344

Сухарева Д.А., Самойлова И.В., Мусабиров Д.Э., Гуськов В.Ю., Гайнуллина Ю.Ю. Энантиоселективные адсорбенты на основе супрамолекулярных сетчатых структур 345

Нафикова А.Р., Шайхитдинова Ю.Ф., Сухарева Д.А., Гуськов В.Ю. Разделение энантиомеров органических соединений сорбентом на основе супрамолекулярных структур с индуцируемой хиральностью 346

Титова С.М., Смирнов А.Л., Рычков В.Н., Свирский И.А., Суханова П.В. Сорбция скандия из сернокислых растворов на катионитах 347

Трамбицкий А., Абражеев Р.В. Таблица растворимости: прочерки и знаки вопроса 348

Трус И.Н., Гомеля Н.Д., Флейшер А.Ю., Воробьева В.И. Разделение сульфатов и нитратов при использовании методов ионного обмена 349

Федоров Н.С., Федорова О.В. Разработка экстракционно – сорбционной технологии выделения пектина из хвойных пород древесины с применением капиллярного электрофореза в качестве инструмента контроля процесса 350

Хохрина Т.С. Определение кофеина в различных сортах чая, кофе и фармпрепаратах 351

Чичкина А.И., Хмелева М.В., Тюлина Н.Е., Зорин А.Д., Занозина В.Ф. Газохроматографическое определение гидразина в воздухе 352

Шарова Е.А. Химическая экспертиза металлов и сплавов 353

Шестак И.В., Лаевская Е.В., Чередниченко Д.В., Воробьев П.Д. Дефосфотизация промышленных сточных вод минеральными коагулянтами 354

Эшметов И.Д., Гуро В.П., Салиханова Д.С., Жумаева Д.Ж. Ингибитор солеотложения для систем водоснабжения 355

Яркаева Ю.А., Кабирова Л.Р., Проворова Ю. Р., Зильберг Р.А., Дубровский Д.И., Сидельников А.В. Энантиоселективное распознавание стереоизомеров пропранолола 356

Яркаева Ю.А., Кабирова Л.Р., Зильберг Р.А., Проворова Ю.Г., Сидельников А.В. Вольтамперометрический «электронный язык» на основе пленочных композитов для распознавание стереоизомеров пропранолола 357

СЕКЦИЯ 4. Теоретическая и квантовая химия, фотохимия и спектроскопия

Астахов А.А., Цирельсон В.Г. Новый функционал кинетической энергии: тест для молекул 359

Банакова Е.А., Молчанов Е.Е., Шипалова М.В., Марфин Ю.С., Румянцев Е.В. Спектральные и агрегационные свойства бордипирриновых люминофоров, содержащих два и три домена 360

Барашкова А.В., Гиричева Н.И. Энергия стабилизации нестандартных водных кластеров 361

Буракова Т.И., Орлова Т.Н., Люткин А.С. Моделирование спектральных характеристик для ряда нитро- и карбоненасыщенных систем 362

Вельмужова И.А. Исследование колебательно-вращательного спектра германа, обогащенного изотопом ^{76}Ge (88%), в области «горячих» переходов 363

Водянова О.С., Усольцев С.Д., Кочергин Б.А., Марфин Ю.С. Спектральное исследование и возможности практического использования люминофоров класса bodipy в молекулярной сенсорике 364

Ганюшкин А.А., Скуднев В.Ю., Коротких О.В., Бузько В.Ю. Характеристики полупроводниковых наноструктур полипиррола 365

Гельфанд Н.А., Фрейдзон А.Я., Федоренко Е.В. Структурно-спектральные особенности орто-гидроксидибензоилметаната дифторида бора в растворе: экспериментальное и теоретическое исследование 366

Губочкин Н.С., Фомичев Д.А. Подбор квантово-химического метода исследования реакций фотохимического окисления сероводорода 367

Данилов Ф.О., Шамсиев Р.С. Теоретическое исследование адсорбции фенилацетилена на частицах Pd_{21} и Pd_{30} 368

Ермаков А.А., Вельмужова И.А., Трошин О.Ю. Исследование продуктов конверсии тетрафторида кремния в тетрахлорид методом ИК-фурье-спектроскопии 369

Игнатова А.В., Лапыкина Е.А., Иванов С.Н. Конформационные свойства 1,3-бензолдисульфокислоты в газовой фазе и водной среде по результатам PCM расчетов 370

Катушкин А.А., Троицкая Д.Е., Кочетова Л.Б. Квантово-химическое моделирование механизмов реакций аренсульфонилирования N-метиланилина в газовой фазе и растворителе 371

Коваленко А.В., Бандура А.В., Эварестов Р.А. Квантовохимическое исследование наноструктур на основе кристаллов ZrO_2 и HfO_2 372

Кораблева М.С., Федоров М.С., Суворова О.А. Сольватохромный сдвиг в спектрах поглощения дансиламида: анализ экспериментальных данных и результатов TDDFT и PCM расчетов 373

Короткова Д.В., Лапыкина Е.А., Гиричева Н.И. Проявление чётно – нечётного эффекта на геометрических параметрах гомологического ряда молекул пиридинового эфира п-н-алкилоксибензойных кислот 374

Котляренко А.А., Воробьева В.И., Чигиринец Е.Э., Скиба М.И., Оверченко Т.А. Прогнозирование адсорбционной способности (3-амино-пропил)-триэтоксисилана на основе квантово-химических расчетов 375

Куликова Е.С., Дробот Д.В., Ильин Е.Г., Яржемский В.Г. Квантово-химическая оценка возможности замещения рения на рутений в алкоксопроизводных рения 376

Курбатова М.С., Гиричева Н.И., Тюнина Е.Ю. Строение и энергии межмолекулярных взаимодействий в комплексах додецилсульфата натрия с глицином и цистеином 377

Лысич Д.В., Зеленцов С.В. Подбор растворителей для фоторезиста на основе параметра растворимости 378

Любимцева М.А., Будруев А.В., Одиноков А.В., Пронина А.Л. Фотолиз орто-азидбензофенона в присутствии оснований 379

Минасян Ю.В., Плехович С.Д., Зеленцов С.В. Квантово-химическое моделирование реакции фотоокисления олефинов ароматическими нитросоединениями в триплетном состоянии 380

Овсянников Д.В., Фомичев Д.А. Изучение механизмов фотоокисления простых аминов нитросоединениями 381

Первухина Н.В., Федоров М.С., Лапыкина Е.А. Отличие спектров поглощения молекулярной, ионной и цвиттер-ионной формы 1-аминонафталин-8-сульфокислоты: TDDFT исследование 382

Петрова А.А., Гиричева Н.И., Твердова Н.В., Гиричев Г.В. Молекулярная структура и спиновые состояния трис-ацетилацетоната марганца(III) по данным метода газовой электронографии и квантово-химических расчетов 383

Петров А.С., Орлов В.Ю., Люткин А.С. Влияние растворителя на пространственные характеристики фрагмента структуры белка альбумина 384

Пучков Б.В., Шлыков С.А. Исследование конформационных свойств 1-метил-1,3,5-трисилациклогексана 385

Пучков Б.В., Шлыков С.А. Теоретическое исследование строения и конформационных свойств 1-метокси-1,3,5-трисилациклогексана 386

Скуднев В.Ю., Федорчук А.А., Бузько В.Ю., Чуйко Г.Ю. Моделирование свойств изогнутых одностеночных УНТ 387

Скуднев В.Ю., Туфиков Е.В., Бузько В.Ю., Чуйко Г.Ю. Свойства гетероструктур на основе Y-разветвленных одностеночных УНТ 388

Суворова О.А., Федоров М.С, Кораблева М.С. Моделирование электронных спектров 1,8-нафтосультама и его производных 389

Терехова Е.О., Сташ А.И., Цирельсон В.Г. Детализация атомных и молекулярных взаимодействий в цирконоцене рац-этилен-бис(1-инденил) цирконий дихлорид по экспериментальной электронной плотности 390

Троценко И.В., Волкова К.В., Успенская М.В. ИК-спектроскопическое исследование наполненных пектином полимерных пленок на основе ПВХ 391

Турбин А.И., Загребаев А.Д., Демёхин О.Д., Федик Н.С. Квантово-химическое моделирование реакционной способности производных фуротропиллия 392

Турбин А.И., Загребаев А.Д., Демёхин О.Д., Федик Н.С. Исследование реакционной способности ряда замещённых производных пирролотропиллия 393

Фомичев Д.А., Овсянников Д.В., Губочкин Н.С. Перенос заряда в реакциях фотовосстановления нитросоединений 394

Хусурова Г.М., Пузикова Д.С., Дергачева М.Б. Влияние органических добавок на электроосаждение фотоанода CdSe 395

Чернова Е.М., Игнатова А.В., Гиричева Н.И. Мезогенные комплексы производных бипиридина и коричной кислоты 396

Шакун А.С., Воробьева В.И., Чигиринец Е.Э., Скиба М.И., Трус И.Н. Оценка адсорбционной способности 3',5'-диметоксиацетофенон на основе квантово-химических расчетов 397

Шишкина А.Н. Анализ механизма и кинетики окислительной полимеризации анилина 398

Шпилевая К.Е., Гиричева Н.И., Федоров М.С., Сырбу С.А. ИКС и устойчивость Н-комплексов на основе карбоновых кислот 399

СЕКЦИЯ 5. Физическая химия

Kuvaeva A.O. The research of corrosion resistance of carbon steels 400

Gorski V.A., Khamitova G.G., Fassalova I.I., Yulbarisova R.R., Makaev Z.A., Ovchinikov G.A., Tukhvatshin V.S., Kraikin V.A., Talipov R.F. Effect of porous carbon materials additives on the rate consumption of formaldehyde and the formation of 4,4-dimethyl-1,3-dioxane by Prins reaction 401

Ovchinikov G.A., Gorski V.A., Kirilov D.A., Bylatova G.S., Psyanchin A.A., Tukhvatshin V.S., Kraikin V.A., Talipova G.R. Kinetics adsorption of formaldehyde from aqueous solutions by carbon porous materials in the presence of phosphoric acid 402

Афанасьев М.А., Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Зверева И.А. Термодинамические свойства титанатов $K_2La_2Ti_3O_{10}$, $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, $Na_2La_2Ti_3O_{10}$, $NaLaTiO_4$ 404

Ахмедов О.Р., Изотова Л.Ю., Тураев А.С. Термоаналитическое исследование гуанидина карбоксиметилцеллюлозы 405

Бажанова А.И., Осипова В.В., Галяметдинов Ю.Г. Физико-химические характеристики лиотропных мезофаз 406

Бертасова Н.С., Данилушкина Е.Г., Гаркушин И.К. Изучение фазовых равновесий и поиск низкоплавких материалов на основе трёхкомпонентной системы Cs|| F,Br,MoO_4 407

Богачев Н.А., Пушихина О.С., Макарова А.А., Михеев А.А., Любичев Д.А., Скрипкин М.Ю., Никольский А.Б. Равновесие раствор-твердая фаза в тройных системах $CuCl_2$($CdCl_2$, CdI_2) – (S_1 + S_2) (S_1, S_2 = DMSO, DMA, DMF, 1,4-диоксан) 408

Бородулина М.Л., Лелет М.И. Термодинамические свойства ураномолибдатов щелочных металлов состава $A^I_6U_2Mo_4O_{21}$ (A^I – Na, K, Rb, Cs) 409

Брюзгина А.В., Урусова А.С., Черепанов В.А. Фазовые равновесия и физико-химические свойства оксидов в системе Y_2O_3 - Fe_2O_3 – CoO 410

Булякова Р.Д., Сафарова И.В., Шарипова Г.М. Анализ механизма антиокислительной активности 5-гидрокси-6-метилурацила при окислении изопропилового спирта 411

Вахромеева А.Е., Урусова А.С., Аксенова Т.В., Черепанов В.А. Кристаллическая структура сложных оксидов, образующихся в системах Nd-Sr-Fe-O и Nd-Ca-Fe-O 412

Волкова А.В., Ермакова Л.Э., Антропова Т.В. Электроповерхностные свойства железосодержащих микропористых стекол 413

Галкина М.С., Зайцева К.С., Фомин В.М. О механизме влияния оснований на окисление ферроценилборной кислоты пероксидом водорода 414

Геворгян В.А., Галкина М.С., Арсеньев М.В., Фомин В.М. Реакционная способность орто- и пара-хинонов в реакции с ферроценом и его производными 415

Гусарова Е.В., Шипилова А.С. Физико-химические свойства метилпреднизолон ацепоната 416

Давыдов А.Г., Ткачев Н.К. Влияние ассоциативных равновесий на энтропию смеси твердых тел 417

Дёмина М.А. Фазовые равновесия в трёхкомпонентной системе CsF-CsBr-Cs_2CrO_4 418

Дураков С.А., Марцинкевич Е.М., Дегтярева Л.Ю., Флид В.Р. Особенности функционирования палладиевых каталитических систем в реакции аллилирования норборнадиена 419

Пронина А.С., Николькин В.Д., Егорова Е.М. Исследование трехкомпонентной взаимной системы Li,Rb||Cl,CrO_4 420

Ефимова Т.Г., Урусова А.С., Аксенова Т.В., Черепанов В.А. Кристаллическая структура сложных оксидов, образующихся в системах Nd-Me-Co-O (Me = Ca, Sr) **421**

Жихарев Л.А., Дураков С.А., Флид В.Р. Перспективные гетерогенизированные катализаторы на основе комплексов палладия и никеля в реакциях с участием норборнадиена **422**

Завалишин М.Н., Гамов Г.А., Шарнин В.А. Заторможенное вращение амидной группы никотинамида вокруг связи C-N в различных растворителях по данным ^{1}H ЯМР **423**

Замалютин В.В., Безденежных В.А., Дураков С.А., Флид В.Р. Парамагнитные комплексы никеля в каталитических реакциях с участием норборнадиена **424**

Зубаткина Л.В., Волкова Н.Е., Черепанов В.А. Катодные материалы на основе феррита стронция, допированного самарием **425**

Калашникова В.А., Хоанг Ань, Филиппов Д.В., Немцева М.П. Влияние температуры на гидрогенизацию соединений, содержащих несколько реакционных групп, на примере 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле **426**

Калашникова В.А., Хоанг Ань, Филиппов Д.В., Лефедова О.В. Гидрогенизация 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола **427**

Краснов А.И., Климушин Д.М., Шаронов Н.Ю., Филиппов Д.В. Влияние растворителя и давления водорода на гидрогенизацию 2-хлор-4-нитроанилина на нанесенных низкопроцентных платиновых и палладиевых катализаторах **428**

Кондратьев О.И., Востриков С.В., Нестерова Т.Н., Мазурин О.А. Физико-химические основы селективного получения 4-изопропил-орто-ксилола **429**

Кошевая Е.Д., Волкова А.В., Голикова Е.В., Ермакова Л.Э. Коллоидно-химические свойства и агрегативная устойчивость гидрозолей алюмомагниевой шпинели **430**

Критская А.Ю., Бумагина Н.А., Антина Е.В. Фотоника новых люминесцентных BODIPY красителей с ациклическими и циклическими периферийными заместителями **431**

Кружков Д.А., Каймиева О.С. Синтез и характеристики новых стронций-, висмут- и никель- замещенных манганитов лантана **433**

Крупин А.С., Гайфуллина Р.И., Князев А.А., Галяметдинов Ю.Г. Влияние магнитных и электрических полей на ориентационное поведение лантаноидсодержащих жидких кристаллов 434

Кузнецова А.С., Волкова А.В., Ермакова Л.Э. Адсорбционные и электрокинетические свойства пористых стекол марки 8В-НТ в водных растворах хлорида железа (III) 435

Лебедева М.В., Яштулов Н.А. Катализаторы на основе биметаллических полимерных нанокомпозитов для химических источников тока 436

Яштулов Н.А., Лебедева М.В., Пестов С.М. Наноструктурированные катализаторы на пористом кремнии с наночастицами платиновых металлов 437

Лившиц Г.Д., Маркин А.В. Исследование физико-химических характеристик сложного фосфата каркасной структуры $BaFeTi(PO_4)_3$ 438

Лякаев Д.В., Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Ларина В.Н., Шарутин В.В. Калориметрическое исследование органических производных пятивалентной сурьмы ряда Ph_3SbX_2 439

Маклакова А.В., Волкова Н.Е. Кристаллическая структура и физико-химические свойства сложнооксидных соединений, образующихся в системах Ln-Sr-Co-O (Ln = Sm, Gd) 440

Милонова М.В., Шаронов Н.Ю. Кинетика реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитрофенола на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола 441

Михайлов С.А., Гржегоржевский К.В., Ким Г.А., Остроушко А.А. Надмолекулярные струкуры в системе Mo_{132}-Родамин-Б: люминесценция J-агрегатов 442

Нагриманов Р.Н., Соломонов Б.Н. Новые соотношения в термодинамических функциях фазовых переходов органических неэлектролитов 443

Рыжкова Д.С., Тарасова Н.С., Данилушкина Е.Г. Исследование трехкомпонентной взаимной системы K, Ba ‖ Br, MoO_4 444

Севостьянов С.И., Шуклина А.И. Термическая устойчивость материалов на основе системы ZrO_2 - Al_2O_3 445

Семенов В.А., Низамеев И.Р., Кадиров М.К., Нефедьев Е.С. Изготовление наноструктурированных упорядоченных полос кобальта на поверхности графита с применением мицеллярного шаблона и постоянного магнитного поля 446

Красных Е.Л., Дружинина Ю.А., Смирнова Я.А. Определение некоторых термодинамических свойств сложных эфиров триметилолпропана 447

Степашкин Н.А., Иванов Н.С. Получение пленок Ленгмюра-Блоджетт, содержащих наноразмерные частицы гексацианоферрата (III) кобальта 448

Стригунова А.Ю., Пестов С.М. Системы жидкий кристалл – дихроичный краситель: термодинамический подход 449

Сырова В.И., Фролов Е.И. Экспериментальное исследование трехкомпонентной системы RbF – RbBr – Rb_2SO_4 450

Тугарёва Д.А., Кураева Ю.Г., Капралова Т.С. Влияние степени метилирования β-циклодекстрина на сорбционные и селективные свойства композиционных сорбентов «супрамолекулярный ЖК – макроцикл» 451

Фазылова В.В., Гржегоржевский К.В., Остроушко А.А. Функционализация тороидального нанокластера Mo_{138} родамином-Б в растворе: изотерма адсорбции и формирование J-агрегатов 452

Хабарова Е.В., Маркин А.В., Ларина В.Н., Смирнова Н.Н. Термохимические характеристики адамантанкарбоксилатных производных пятивалентной сурьмы 453

Хашимова А.Ф., Осипова В.В., Галяметдинов Ю.Г. Энергетические аспекты взаимодействия лиотропных мезофаз с ориентированными подложками 454

Черняк А.А., Ситникова В.Е. Исследование кинетики коллапса гидрогеля на основе сополимера акриловой кислоты и акриламида в водных растворах солей 455

Шарипова Г.М., Сафарова И.В., Герчиков А.Я. Действие слабых антиоксидантов на реакцию окисления органических соединений 456

Шипилова А.С., Гусарова Е.В., Князева С.С. Термодинамические свойства метилпреднизолона 457

Шпагилев Н.И., Деревеньков И.А., Макаров С.В. Взаимодействие нитроксилкобаламина с хлоритом 458

Шуклина А.И., Альмяшева О.В. Фазообразование, строение и свойства вещества в оксидных и гидроксидных средах с наноразмерными включениями 459

Нифталиев С.И., Перегудов Ю.С., Эйвазова Ю.З. Состояние воды в лантановой форме волокна ФИБАН Х-1 460

Ягофаров М.И., Нагриманов Р.Н., Соломонов Б.Н. Энтальпия плавления и энтальпия сольватации как источник информации об энтальпии сублимации ароматических соединений при 298.15 К 461

Яхункина О.А., Губанова Т.В., Гаркушин И.К. Выявление стабильных элементов в четырехкомпонентной взаимной системе Li,Na||Cl,Br,VO_3 462

СЕКЦИЯ 6. Прикладные исследования и материалы

Niftaliyev S.I., Peregudov Y.S., Eivazova I.Z. The effect of temperature on the sorption of chromium (VI) ions by chemisorption fiber VION KN-1 464

Plashyhin S.V. Production experiments of cyclone dust collector in the aspiration system of ventilation emissions of CDSS-4 of coke workshop of JSC "AKHZ" 465

Salnikova K.E., Isaev V.S., Matveeva V.G., Bykov A.V., Sulman E.M. The research of the process of hydrogenation of furfural using palladium catalysts on different supports 466

Аришина К.В., Михайловская З.А. Синтез, структура и аттестация новых электролитических материалов на основе низкосимметричного молибдата висмута 467

Жакина А.Х., Арнт О.В., Кудайберген Г.К., Василец Е.П. Синтез и сорбционные свойства магнитоуправляемых сорбентов на основе гумата и поливинилового спирта по ионам Cu^{2+} 468

Асхабова З.А., Козлова О.В. Исследование процесса восстановления серебра в присутствии гуминового биопрепарата 469

Атласкин А.А., Трубянов М.М., Ахметшина А.И., Воротынцев И.В. Определение эффективности абсорбционной первапорации на основе ионной жидкости для разделения газовых смесей 470

Буланов Е.Н., Болдин М.С., Попов А.А., Корокин В.Ж., Цзы Янь С. Получение керамических материалов на основе гидроксиапатита методом электроимпульсного плазменного спекания 471

Бумагина Н.А., Калягин А.А. Спектрально-флуоресцентные свойства алкилзамещенного BODIPY в полимерной пленке на основе полиметилметакрилата 472

Быканова В.В. Функциональные покрытия смешанными оксидами $Ti/Ti_nO_m \cdot M_xO_y$ (M = Zn, Zr) для фотокатализа 473

Быканова В.В., Лебедев Д.В., Солодовниченко В.С., Шиверский А.В., Симунин М.М., Парфенов В.А., Рыжков И.И. Синтез и функциональные свойства мембран на основе покрытых углеродом нановолокон Al_2O_3 474

Вавилов Е.С., Ковалев И.Н., Бирюков А.И. Влияние многослойных углеродных нанотрубок на электропроводность растворов сульфата цинка 475

Варфоломеева С.П., Каблов В.Ф., Кейбал Н.А., Руденко К.Ю. Модификация эластомерных материалов фосфорборазотсодержащими соединениями 476

Жакина А.Х., Василец Е.П., Рапиков А.Р. Влияние ультразвукового метода иммобилизации гуминовой кислоты на горелую породу 477

Вацура Ф.Я., Веселова О.А., Трошкина И.Д. Динамика сорбции рения импрегнатом, содержащим триалкиламин 478

Вершинина Е.А., Анисимова С.В., Емельянов Д.Н. Особенности реологического поведения гипсовых суспензий в присутствии сополимеров метакриловой кислоты 479

Высочинская О.А., Самохвалова И.О., Спиридонова М.П., Пучков А.Ф. Комплексные соединения для защиты эластомерных материалов от старения 480

Голованова К.В., Табачков А.А., Зенитова Л.А. Синтез и свойства сложноэфирных водных полиуретановых дисперсий 481

Голубчиков Д.О., Отвагина К.В., Сазанова Т.С., Воротынцев И.В. Получение пористых материалов на основе хитозана методом инверсии фаз 482

Гордеева Е.В., Новопольцева О.М., Каблов В.Ф., Кейбал Н.А. Повышение эффективности теплозащитного материала с помощью элементорганического модификатора, обработанного коллоидной кремнекислотой 483

Григорьева А.И. Влияние температуры на эффективность очистки отработанных красильных растворов алюмосиликатами 484

Гулая Ю.В., Дорожкин В.П., Руденко А.А., Ярыгин Д.В., Дворницин А.А., Череватюк Г.В., Лим Л.А. Исследование нефтеемкости волокнистого сорбента на основе полиэтилена 485

Дворницин А.А., Дорожкин В.П., Руденко А.А., Ярыгин Д.В., Гулая Ю.В., Череватюк Г.В., Лим Л.А. Исследование сорбционной емкости полипропиленового волокна по отношению к нефтепродуктам 487

Ефрюшин Д.Д., Шуткина Д.А. Изучение осветляющей способности технических лигнинов и продуктов их химической модификации для очистки сточных вод 490

Захарова А.А., Михайлов Д.А., Орлова А.И., Болдин М.С., Сахаров Н.В., Белкин О.А., Шотин С.В., Нохрин А.В. Возможности получения гибких, пластичных керамических материалов на основе минералоподобных структур силикатного и фосфатного характера. Моделирование, получение, изучение механических, физических и химических свойств 491

Звада А.А., Новопольцева О.М., Каблов В.Ф., Грачева Н.В. Меланины – перспективные природные противостарители эластомеров и эластомерных композиций 492

Зеленкова Т.Н., Козлова О.В. Анализ сублимационных свойств дисперсных красителей для переводной печати 493

Зенченко В.О., Яштулов Н.А. Получение композитов на подложках пористого кремния с биметаллическими наночастицами платиновых металлов 494

Казанцева А.Д., Маленьких Ю.А., Каймиева О.С. Структура и транспортные свойства $Bi_3Nb_{1-x}Er(In)_xO_{7\pm\Delta}$ 495

Карякин М.Е., Закарьяева А.Т., Молостова Е.Ю., Князев А.А. Люминесценция застеклованных пленок на основе анизометричных комплексов европия(III) 496

Касимова Р.Е., Машковцев М.А., Щетинский А.В., Харина Е.А., Берескина П.А., Бакшеев Е.О., Буйначев С.В. Исследование влияния условий осаждения на скорость фильтрации фторида неодима 497

Касимов А.Т., Чернышев С.В., Трошкина И.Д. Кинетика сорбции тяжелых металлов гранулированными синтетическими неорганическими ионообменниками 499

Киреева Ю.Г. Тонкослойные покрытия на основе полых неорганических микросфер и полиакрилового связующего 500

Климова А.В., Аришина К.В., Михайловская З.А. Синтез, структура и аттестация низкосимметричных молибдатов висмута $Bi_{13-x}A_xMo_{5-y}B_yO_{34\pm\delta}$ (A-Mn, Ba; B-V, W) 501

Княжицкий Д.А., Захарычев Е.А. Исследование состава и различных характеристик клея ПВА и его компонентов 502

Кружилина И.М., Белокурова О.А., Одинцова О.И. Разработка эффективной моющей композиции на базе отечественных ПАВ для промывки колорированных текстильных материалов 503

Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Кочетков В.Г., Крюкова Д.А. Разработка эластомерного теплозащитного материала, содержащего каолиновое волокно 504

Кушнарева Е.М., Веляев Ю.О. Модификация поверхности частиц ZrO_2, полученных из азотнокислого цирконила 505

Левина А.А., Богдан Н.О., Каймиева О.С. Синтез и аттестация сложных оксидов $La_{1-x}Bi_xNbO_4$ и $LaNb_{1-y}W_yO_4$ 506

Лемешева М.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Яцюк И.В. Изучение процессов высокотемпературного окисления покрытий Zr-Si-B-(N), полученных из СВС-катодов 507

Матчина К.С., Козадерова О.А., Ким К.Б. Применение электродиализа с биполярными ионообменными мембранами для конверсии нитрата аммония в кислоту и основание 508

Межлумян А.А., Беспалов А.В., Соколов М.Е. Композиционные материалы на основе перфторированных сульфокатионитовых мембран МФ-4СК с наноразмерными частицами кобальта 509

Мокрушина А.Г., Крылов А.А., Емельянова Ю.В. Синтез и исследование свойств композитных материалов на основе замещенных ванадатов висмута 510

Мотченко А.О., Руденко К.Ю., Каблов В.Ф., Кейбал Н.А. Исследование влияния аппретированных микроволокнистых наполнителей на стойкость к высокотемпературным воздействиям эластомерных материалов 511

Мухамедьярова А.Н., Егорова С.Р., Скибина Ю.Д., Чжан Ю., Ламберов А.А. Формирование частиц моногидроксида алюминия бемита различной морфологии при дегидратации тригидроксида алюминия гиббсита в условиях гидротермальной и термической обработок 512

Мычинко М.Ю., Зяйкин Е.И., Волкова Н.Е. Кристаллическая структура и физико-химические свойства перовскитоподобных оксидов $SmBaCo_{1.4}Me_{0.6}O_{6-\delta}$ (Me = Ni, Cu) 513

Невестенко М.А., Тужиков О.И., Березин А.С. Получение хитин-целлюлозных пленок в неводной системе LiCl/ДМАА и изучение их свойств 514

Галиуллин Б.М., Низамеев И.Р. Светопоглощающее покрытие на основе углеродных нанотрубок 515

Журавлев С.С, Низамеев И.Р. Численная деконволюция результатов исследования наночастиц платины методами зондовой микроскопии 516

Никитина А.А., Аришина К.В., Михайловская З.А. Синтез, кристаллическая структура и аттестация низкосимметричных молибдатов висмута $Bi_{13-x}A_xMo_{5-y}B_yO_{34\pm\delta}$ (A-Ba; B-V, Co) 517

Новикова А.В., Пермин Д.А., Гаврищук Е.М. Получение высокодисперсных порошков оксида лютеция для оптической керамики 518

Отвагина К.В., Сазанова Т.С., Мигурская М.Е., Пенькова А.В., Воротынцев И.В. Композиционные мембраны на основе хитозана для процессов газоразделения и первапорации 519

Петров А.И., Щетинский А.В., Дедюхин А.С. Получения иттербия металлотермическим восстановлением из его оксида 520

Плотников П.П., Плотникова Л.В., Орехова С.М., Нечипоренко А.П., Успенская М.В., Ишевский А.Л. Влияние термообработки на оптические характеристики мышечной ткани животного происхождения 521

Полонецкий Д.А., Беляев С.Н. Двухслойные просветляющие покрытия. Их физико-химические свойства 522

Посохова С.М, Михайловская З.А. Исследование систем $Bi_{2-x}Me_xMo_3O_{12\pm\delta}$, замещенных элементами IIA группы 523

Прохорова А.А., Авакова Е.О. Разработка технологии устойчивой акарицидно-репеллентной отделки целлюлозных текстильных материалов 524

Пудовкин В.В., Новопольцева О.М., Кочетков В.Г., Каблов В.Ф. Создание теплозащитных эластомерных материалов, содержащих микродисперсные добавки 525

Пузикова Д.С., Хусурова Г.М., Дергачева М.Б. Свойства электроосажденных наноразмерных пленок CdSe 526

Сабиров Б.Т., Усманов Х.Л., Таиров С.С., Эминов А.А. Керамические массы с улучшенными пластифицирующими свойствами с использованием Логонских бентонитов 527

Сагдуллаева Д.С., Тураев А.С. Интенсификация процесса получение хлопковых фосфолипидов с использованием СВЧ-излучения 528

Сазанова Т.С., Ахметшина А.И., Атласкин А.А., Отвагина К.В., Воротынцев И.В. Влияние топографических особенностей поверхности непористых полимерных мембран на их газоразделительные и физико-механические свойства 530

Салиханова Д.С., Эшметов И.Д., Агзамова Ф.Н. Адсорбенты для очистки хлопковых масел 531

Сафаров Е.Т., Гуро В.П., Ибрагимова М.А. Физико-химические свойства и состав шихты гранулирования молибденитового концентрата 532

Сергеева М.С., Малышев В.М. Кинетика образования наноразмерных клатратных соединений – газовых гидратов 533

Ситало А.В., Хамидуллин Н.Н., Ялышев У.Р., Салихов Д.Ф., Хамидуллин Р.Ф. Увеличение выхода бензиновых фракций нефти в результате акустической "активации" 534

Скрут К.А., Шебзухов А.А., Мищенко Е.С., Нереуцкий Д.В. Бузько В.Ю. Свойства электропроводящих полимеров полианилин-фуксин 535

Скрут К.А., Василиади Р.В., Нереуцкий Д.В. Мищенко Е.С., Бузько В.Ю. Свойства композитов полианилин-древесный уголь 536

Сороколетова Н.А., Беляев С.Н. Двухслойные пленки. Их геометрическая и оптическая толщина 537

Спиридонов С.А., Востриков С.В., Нестерова Т.Н. Физико-химические основы получения моно-бутилбензолов 538

Субботина К.О., Казаков В.Г., Федорова О.В. Исследование влияния кремнийорганического полимера на образование накипи 539

Тарабанов Р.В., Гафурова А.В. Эффективность влияния оликарбоксилатных суперпластификаторов на свойства строительного гипса 540

Углов Н.С., Петухов А.Н., Воротынцев В.М., Воротынцев И.В. Интегрированный метод газогидратной кристаллизации и мембранного газоразделения 541

Фалалеева Т.С., Лопатина Е.В., Проскурина В.Е., Галяметдинов Ю.Г. Влияние температуры на процесс флокуляционной очистки отработанных минеральных масел 542

Хабарова Д.С., Тупикова Е.Н. Исследование реакций гидротермального разложения двойных комплексных солей и применение их для получения нанесенных катализаторов 543

Хамидуллин Н.Н., Ситало А.В., Ялышев У.Р., Салихов Д.Ф., Хамидуллин Р.Ф. Исследование влияния оксигенатных добавок на увеличение качества моторных топлив 544

Цыбулько Н.О., Кейбал Н.А., Руденко К.Ю., Каблов В.Ф. Разработка огнетеплозащитных покрытий для резин на основе хлорсульфированного полиэтилена 546

Чекусова В.П., Труль А.А., Киселёв А.Н., Григорова О.К., Колтышев Д.Р., Сырбу С.А., Агина Е.В., Пономаренко С.А., Белецкая И.П. Металлопорфирины в качестве активного слоя органических полевых транзисторов 547

Черняшкина Я.И. Исследование влияния полых углеродных микросфер, введенных в полидиметилсилоксан, на электрические свойства сферопластиков 548

Чиркова Д.В., Лупейко Т.Г., Лисневская И.В. Влияние легирования катионами олова (II) на температуру Кюри SbSI 549

Шамрай И.И., Мироненко И.О., Коротких О.В., Бузько В.Ю. Влияние условий синтеза на свойства наноразмерного Fe_3O_4 550

Шамсуддинова Э.Г. Природные минералы – модификаторы свойств шерстяного волокна 551

Шапоров Е.В., Ситников Е.Е., Каблов В.Ф., Кейбал Н.А., Крекалева Т.В. Разработка набухающих резин для пакеров 552

Шарипов М.С. Оценка условного показателя структуры традиционно используемых и разработанных полимерно-композиционных загустителей 553

Шведова М.А., Волкова А.В., Ермакова Л.Э., Голикова Е.В. Коллоидно-химические свойства бикомпонентных золей состава Y_2O_3 – Al_2O_3 и золь-гель синтез керамических материалов на их основе 554

Шестоперова Т.А., Отвагина К.В., Сазанова Т.С., Атласкин А.А., Рябов С.А. Влияние углеродных нанотрубок на механические и транспортные свойства полисульфона 555

Шипилова А.С., Князев А.В., Гусарова Е.В. Исследование инулина MALDI-TOF масс-спектрометрией 556

Щавлев М.П., Сокушева И.С., Смирнова С.В. Улучшение деформационных свойств полиэфирсодержащих волокнистых материалов 557

Эркабаев Ф.И. Влияние глицерина на электрохимическое восстановление ионов шестивалентного хрома 558

Юмагулова Ю.И., Сметанников С.М., Кейбал Н.А., Каблов В.Ф. Разработка клеевых композиций на основе хлорсодержащих каучуков модифицированных фосфорборазотсодержащими соединениями 559

Якупов Ш.И., Голубев И.Ю. Создание системы оперативного мониторинга активности каталитических систем установок гидроочистки дизельного топлива в ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» 560

СЕКЦИЯ 1
Органическая, биомедицинская, элементорганическая химия и химия высокомолекулярных соединений

Rare-earth metal complexes containing substituted diphenylmethyl ligands: synthesis and reactivity in isoprene polymerization

Fayoumi A., Lyubov D., Trifonov A.
G. A. Razuvaev Institute of organometallic Chemistry,
Tropinina 49, Nizhny Novgorod, Russia
E-mail: adfu_87@hotmail.com

Past decades have witnessed an impressive progress towards the design and synthesis of new σ-bonded rare-earth metal alkyl complexes due to their unique reactivity and the ability at promoting various reactions including hydrocarbons activation and alkanes functionalization. Along with high reactivity in stoichiometric reactions rare-earth hydrocarbyl complexes demonstrated great promise in catalysis of a wide range of transformations of unsaturated substrates such as polymerization, hydrogenation, hydrosilylation, hydroamination, hydrophosphination, hydroboration and alkyne dimerization.

Despite the fact that considerable quantity of rare-earht metal alkyl complexes with different alkyl groups (CH_2SiMe_3, Me, $CH_2C_6H_4NMe_2$) were synthesized to date, diphenylmethyl derivatives are still poorly investigated.

We focused our attention on the synthesis of novel substituted diphenylmethyl ligands consisted additional donating gropus in *orto*-positions of the phenyl rings (imidazolyl, PPh_2, PPh_2=O, PPh_2=S). Their reactivity toward alkali metals alkyls both rare-earth metals tris- and bis(alkyl) complexes were investigated and series of alkyl derivatives of alkali and rare-earth metals complexes bearing substituted diphenyl methanido ligands were prepared. Formation of rare-earth metal complexes with σ-bonded diphenyl methyl ligands goes through intermolecular CH-bond activation of the CH_2-group of the diphenyl methanes by Ln-C bonds.

For rare-earth metals complexes with covalently bonded imidazolyl substituted diphenyl methane the catalytic activity in composition of binary (Ln/Borate, Borate = $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$, $[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]$) and ternary (Ln/Borate/10AliBu_3) catalytic systems in isoprene polymerization was investigated. It was demonstrated that activity and selectivity of these catalytic systems are ruled by the central metal ionic radii, by the nature of using borate and by presence in the metal coordination sphere additional “spectator” ligands.

Conformational behavior of cyanocyclohexanes and comparison with 1-cyano-heterocyclohexanes (heteroatom=N, Si, P)

Tran Dinh Phien, Khaustova L.E., Shlykov S.A.
Ivanovo State University of Chemistry and Technology
Ivanovo, Russian Federation
E-mail: Luba-8may@mail.ru

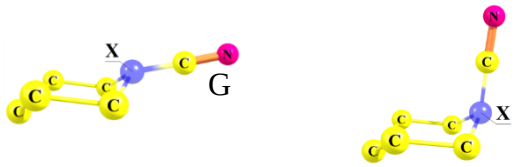
Derivatives of saturated six-membered compounds are widely used in pharmacy, polymer chemistry and other fields. The conformational axial-to-equatorial equilibrium of cyanocyclohexane **1** was investigated by microwave, Raman in liquid, IR spectroscopy in Xe-matrix and quantum chemical (QC) calculations [1] and NMR spectroscopy [2]. In this work, the conformational properties of **1** were studied by QC calculations and were compared with 1-cyano-heterocyclohexanes.

As follows from the QC calculations, the B3LYP method predicts the equatorial form to be by $\Delta G=G_{ax}-G_{eq}=0.57–0.72$ kcal/mol more stable than axial one, while the M602X and MP2 calculations give opposite situation with ΔG values from –0.21 to +0.02 and from –0.40 to +0.28 kcal/mol, respectively.

We compared relative total electron energies and free Gibbs energies between axial and equatorial conformers of 1-cyano-heterocyclohexanes: cyanocyclohexane, 1-cyanopiperidine, 1-cyanosilacyclohexane and 1-cyanophosphorinane.

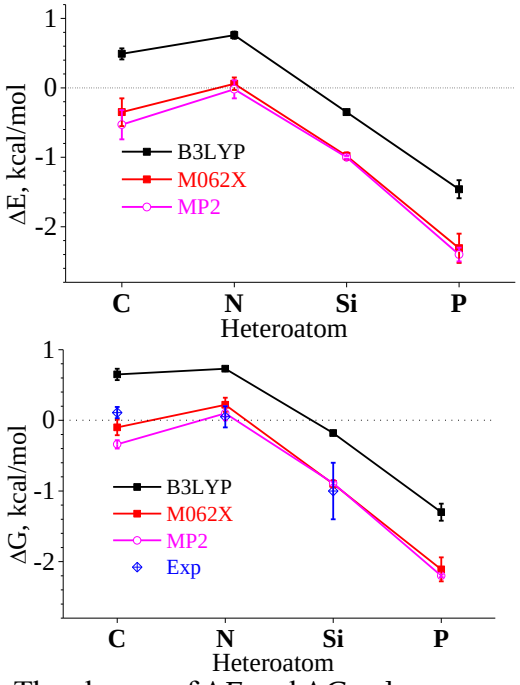
Conformational properties of the related compounds are found to depend on the C_{CN}–X bond distance and hyperconjugation between the CN group and the lone pair on the heteroatom. The contribution of the axial form of 1-cyano-heterocyclohexanes increases in the series of heteroatoms X in the cyclohexane ring: N→C→Si→P.

The position of the carbonitrile group relative to the ring influences the competition between the two types of interactions: 1,3-diaxial repulsion and hyperconjugation between the Lp on heteroatoms with the π-system of the carbonitrile group.



Equatorial
X=CH, N, SiH, P

Axial



The change of ΔE and ΔG values on heteroatoms

References

[1] Durig, J. R., Ward, R. M., Conrad, A. R., Tubergen, M. J., Nelson, K. G., Groner, P., Gounev, T. K. *J. Mol. Struct.* 2010, *967*(1), 99-111.
[2] Raber, D. J., Johnston Jr, M. D., Schwalke, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, *99*(23), 7671-7673.

Amphiphilic Copolymers Based on Isobornyl Acrylate and Methacrylic Acid Obtained through the Use of RAFT Technique

Kulikov E., Dukova S., Zaitsev S., Polozov E.
Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhni Novgorod, Russia
E-mail: kulikoff.eug@ya.ru

Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization is a reversible deactivation radical polymerization and one of the most versatile process for conferring living characteristics on radical polymerization. The polymerization of most radically polymerizable monomers can be controlled by the RAFT process. Application of this method opens wide possibilities for macromolecular design and makes it possible to manufacture special materials possessing reach functional capabilities: block copolymers, star copolymers, and comb copolymers.

The RAFT copolymerization of isobornyl acrylate (i-BoA) and methacrylic acid (MAA) has been studied. It was shown that copolymerization mediated by benzyl dithiobenzoate as a RAFT agent occurs in the controlled mode, as evidenced by the linear dependence of average molecular weight on conversion, the low polydispersity indexes, and the absence of the gel effect. Poly(i-BoA) and poly(MAA) containing dithiobenzoate groups were used as polymer RAFT agents to obtain narrow polydispersity block copolymers of various structures with desired molecular weight characteristics. Block copolymers of i-BoA and MAA were synthesized through addition of a fresh portion of a “foreign” monomer to the polymer RAFT-agent based on i-BoA or MAA. RAFT copolymerization of i-BoA and MAA is a direct method to obtain narrow polydispersity amphiphilic copolymers of various compositions and chain microstructures.

Polymers based on i-BoA has a number of interesting properties, due to its high glass transition temperature and hardness. It doesn’t react with common solvents such as methanol, ethanol or isopropanol. Poly(i-BoA) has extensive range of applications as coatings and in drug delivery systems. Copolymers based on i-BoA and MAA are very useful in microlithography to formation microchips.

Analysis of physicochemical properties of base oils for the rubber industry

Lazić S., Sovtić N., Govedarica D.
Faculty of Technology, University of Novi Sad, Novi Sad, Republic of Serbia
E-mail: lazic.stefanns@gmail.com, novica.sovtic@gmail.com, dragang@uns.ac.rs

In this paper, the following physicochemical properties of base extender oils were experimentally determined: kinematic and dynamic viscosity, relative density, refractive index, surface tension and content of sulphur. The following properties were estimated using standard methods: API density, viscosity index (VI), viscosity – gravity constant (VGC), mean molecular mass and the content of paraffinic, naphthenic and aromatic hydrocarbons.

All of the results were statistically evaluated in R. R is a language and environment for statistical computing and graphics. Classification of extender oils was carried out based on the experimentally determined and estimated physicochemical properties.

Синтез и агрегационное поведение диазапорфирината цинка

Абсалямова Э.А.[1], Киселёв А.Н.[1], Градова М.А.[2], Лобанов А.В.[2], Сырбу С.А.[1]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия*
e-mail: absaliamova97@mail.ru

Диазапорфирины по своей структуре являются промежуточным звеном между порфиринами и порфиразинами. При азазамещении ароматичность макроцикла сохраняется, причём в *nπ*-сопряжение вступают *n*-электроны атомов азота. Благодаря наличию интенсивной полосы поглощения в красной области спектра, диазапорфирины могут стать перспективной платформой при создании новых материалов для сенсоров, фотовольтаических устройств [1,2], а также потенциальными фотосенсибилизаторами в фотодинамической терапии [3]. Но на данный момент их практическое применение сильно ограничено из-за малой изученности их свойств. В связи с этим интересной задачей является синтез, исследование агрегационного поведения и кислотно-основных свойств диазапорфиринов и их производных.

В данной работе синтез 3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрапропил-5,15-диазапорфирината цинка (ZnДАП) осуществлялся в два этапа. Сначала 2+2 конденсацией соответствующего дипирролилметена с азидом натрия в пиридине с добавкой ацетата свинца получали PbДАП, который лабилен и при хроматографической очистке даёт безметальный диазапорфирин. При его кипячении с ацетатом цинка в дихлорметане был получен ZnДАП.

В среде большинства органических растворителей ZnДАП имеет два основных максимума в ЭСП (λ_B = 376 нм, λ_Q = 590 нм) и характеризуется интенсивной флуоресценцией в области 593 нм. В водно-органических средах, содержащих более 40% водной фазы, происходит агрегация ZnДАП, сопровождающаяся смещением и уширением обеих полос в спектре поглощения (λ_B = 345 нм, λ_Q = 595 нм), а также снижением экстинкции и полным тушением флуоресценции. В водных растворах ПАВ с концентрацией выше ккм солюбилизация мономерной формы хромофора в мицеллах ПАВ не наблюдается, что свидетельствует о высокой стабильности формирующихся агрегатов. При подкислении раствора ZnДАП идёт дипротонирование по *мезо*-атомам азота, не затрагивающее центральный атом металла. Эта форма отличается батохромным смещением обеих полос в ЭСП (λ_B = 382 нм, λ_Q = 624 нм) и менее интенсивной флуоресценцией в области 630 нм по сравнению с нейтральной мономерной формой хромофора.

Работа выполнена при финансовой поддержке *РНФ* (соглашение № 16-13-10453).

Список литературы

[1] Kurotobi K., et al. // Chem. Lett. 2013. Vol. 42. P. 725.
[2] Yamamoto M., et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. Vol. 118. P. 1808.
[3] Schiwon K., et al. // J. Photochem. Photobiol. B: Biol. 1994. Vol. 23. P. 239.

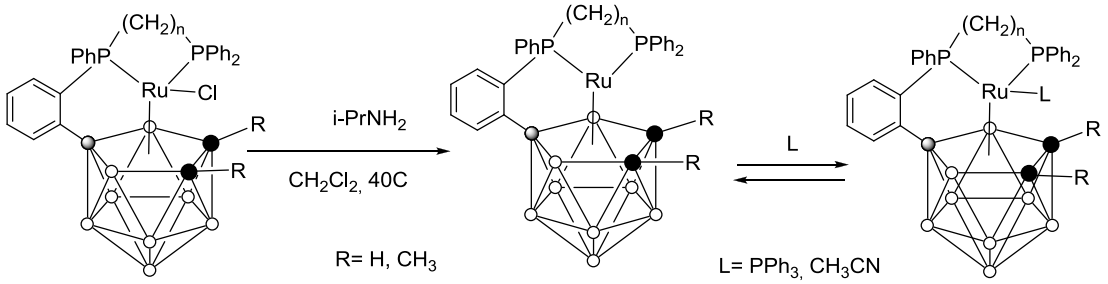
Синтез лабильных карборановых комплексов рутения (II) с ацетонитрилом и другими двухэлектронными лигандами

Агафонова К.С., Гришин И.Д.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: grishin_i@ichem.unn.ru

Карборановые комплексы рутения зарекомендовали себя как эффективные катализаторы контролируемого синтеза полимеров по механизму с переносом атома. Варьирование лигандного окружения в металлокомплексах позволяет осуществлять «настройку» катализатора и достигать лучшего контроля над процессом. В плане оптимизации ранее разработанных каталитических систем на основе рутенакарборанов, нами предложены методы синтеза новых производных двухвалентного рутения на основе η^5-7,8-$C_2B_9H_{11}$ нидо-карборанового лиганда.

Показано, что реакция комплексов рутения Ru(III) общего вида [3-Cl-3,3,8-{$Ph_2P(CH_2)_nPPh$-μ-(C_6H_4-*opmo*)}-1,2-R,R-клозо-3,1,2-$RuC_2B_9H_8$], R=H, CH_3; n=2-5 с алифатическими аминами в среде хлористого метилена образуются новые карборановые кластеры рутения (II). Образование соединений двухвалентного рутения свидетельствует о том, что алифатический амин выступает в роли

восстановителя. Образующиеся в процессе восстановления 16-электронные частицы являются неустойчивыми. Для их стабилизации в систему были введены различные двухэлектронные лиганды: ацетонитрил, трифенилфосфин. Полученные соединения были охарактеризованы методами ЯМР, РСА, ИК и МАЛДИ МС, однозначно подтвердившими их строение.



Показано, что стабильность полученных соединений определяется длиной метиленовой цепи в дифосфиновом лиганде. Так, увеличение длины метиленового фрагмента в дифосфине ведет к увеличению склонности этих комплексов к обратимой диссоциации при растворении, с образованием 16-электронных частиц.

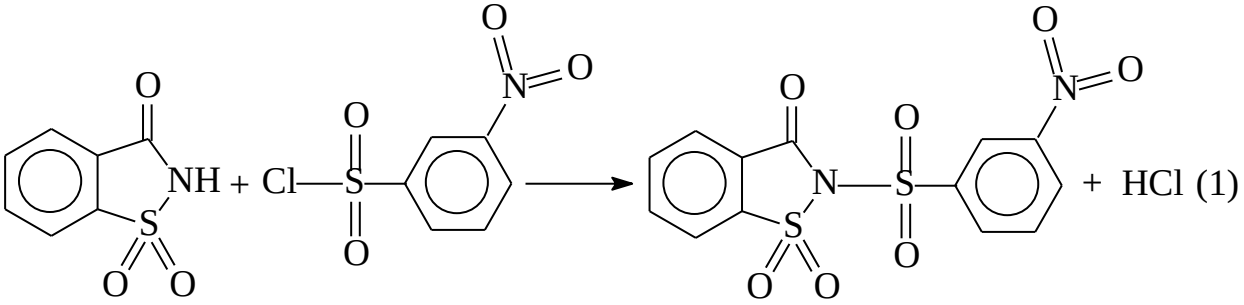
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект 17-03-00498).

Реакционная способность сахарина в сульфонилировании

Агафонов М.А., Кустова Т.П.
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
E-mail: agafonov_m.a@mail.ru

Имид 2-сульфобензойной кислоты, или сахарин является основным компонентом многих сахарозаменителей. Его биологическая активность в настоящее время стала актуальным объектом для изучения, поскольку обнаружены ингибирующие свойства сахарина по отношению к важным ферментам в организме человека.

В настоящей работе проведено изучение кинетики реакции сахарина с 3-нитробензолсульфонилхлоридом (3-НБСХ) в бинарном растворителе вода (20 масс.%) – 1,4-диоксан в интервале температур 298-318 К. Ниже приведено уравнение этой реакции (1).



Кинетику реакции (1) исследовали кондуктометрическим методом на измерителе иммитанса Е7-14, снабженном кольцевым платиновым электродом ОК-9023, на частоте 1 кГц. При расчете константы скорости сульфонилирования сахарина учитывался побочный процесс – гидролиз 3-НБСХ. Значения полученных констант скорости представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения констант скорости сульфонилирования сахарина в системе вода (20 масс.%) – 1,4-диоксан.

T, K	$k_{ац} \cdot 10^3$, $л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$
298	0,166±0,008
303	0,348±0,017
308	0,574±0,028
313	0,643±0,032
318	0,908±0,045

Установлено, что для изучаемой реакции справедливо уравнение Аррениуса. Рассчитаны активационные параметры процесса, которые составили: $E_{акт}$ = (64 ± 2) кДж·моль$^{-1}$; $\Delta H^{\neq}_{298}$ = (61 ± 2) кДж·моль$^{-1}$; $-\Delta S^{\neq}_{298}$=(110 ± 7) Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ.

Перспективы использования готовой лекарственной формы спрей на основе олигогексаметиленгуанидин гидрохлорида для лечения заболеваний полости рта

Айдакова А.В.[1,2], Кедик С.А.[1,2], Шаталов Д.О.[1,2], Михайленко Е.Н.[1], Стерин И.В.[1]

[1] *Московский технологический университет, Москва, Россия*

[2] *ЗАО «Институт фармацевтических технологий», Москва, Россия*

E-mail: ann.reznikova2012@ya.ru

Одной из актуальных проблем современного фармацевтического рынка, несмотря на успешные достижение клинической стоматологии, являются воспалительные заболевания пародонта [1]. Основной причиной этой проблемы является приобретение микроорганизмами резистентности к уже существующим препаратам и недостаточное проникновение действующего вещества в биологические среды ротовой полости.

Согласно [2], полигуанидины значительно эффективнее четвертичных аммониевых соединений, производных фенола и хлорактивных дезинфицирующих препаратов, а кроме того, стабильны, неагрессивны и не образуют токсичных продуктов деструкции. Было обнаружено, что олигогексаметиленгуанидина гидрохлорид (ОГМГ-ГХ) проявляет более высокое антибактериальное действие в качестве активного компонента

дезинфицирующих средств по сравнению с его полигуанидиновым аналогом. Следовательно, высокая эффективность действия и наличие пролонгированного эффекта дает возможность использовать ОГМГ-ГХ в качестве фармацевтической субстанции для создания лекарственных средств.

Эффективной лекарственной формой является спрей, благодаря его преимуществам: небольшой размер частиц обусловливает высокую степень проникновения в складки, карманы, полости; уменьшено воздействие на желудочно-кишечный тракт; снижение побочного действия; не существует опасности загрязнения лекарственного препарата извне; обеспечивается точная дозировка при использовании дозирующих клапанов; способ применения является удобным и быстрым.

Таким образом, перспективным направлением является разработка технологии получения готовой лекарственной формы спрей на основе ОГМГ-ГХ для дальнейшего вывода на рынок в качестве высокоэффективного лекарственного средства для лечения заболеваний полости рта.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, государственный контракт от 30 августа 2016 г. № 14.N08.12.0095.

Список литературы

[1] Гилева О. С., Смирнова Е. Н. и др. Структура, факторы риска и клинические особенности заболеваний слизистой оболочки полости рта // Пермский медицинский журнал. 2012. Т. 29. № 6. С. 18-24.

[2] Патент RU 2443684 C1, 2012, МПК C07C279/00, C08G73/00, A61L2/16. Разветвленные олигомеры на основе производного гуанидина и содержащее их дезинфицирующее средство / Кедик С.А., Седишев И.П., Панов А.В., Жаворонок Е.С., Ха Кам Ань.

Дизайн новых антимикробных соединений на основе бензо[1,2-*c*][1,2,5]оксадиазол *N*-оксидов

Акылбеков Н.И.[1], Чугунова Е.А.[2], Гаврилов Н.В.[1],
Газиев М.Р.[1], Самсонов В.А.[3], Бурилов А.Р.[2]

[1]*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия*

[2]*ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань, Россия*

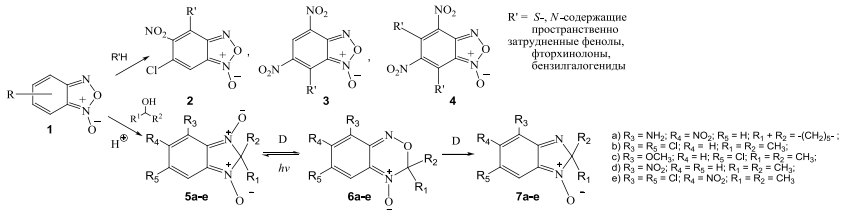
[3]*НИОХ им. Н.Н. Ворожцова СО РАН», г. Новосибирск, Россия*

E–mail: nurgali_089@mail.ru

Бензо[1,2-*c*][1,2,5]оксадиазол *N*-оксиды (**1**) и их производные привлекают внимание как предшественники для синтеза целого ряда гетероциклических соединений. Нами был осуществлен синтез новых «гибридных» соединений (**2-4**), проявляющих антимикробную активность на основе взаимодействия (ди)хлоро(ди)нитробензо[1,2-*c*][1,2,5]оксадиазол *N*-оксидов с *N*-, *S*-

содержащими пространственно затрудненными фенолами, фторхинолонами и бензилбромидами. Также мы осуществили синтез новых 2*H*-бензимидазол-1,3-диоксидов (**5a-e**), которые согласно литературным данным проявляют высокую биологическую активность против паразитов *Trypanosoma cruzi* и *Leishmania spp*. на основе взаимодействия производных бензо[1,2-*c*][1,2,5]оксадиазол *N*-оксидов (**1**) с изопропанолом и циклическими спиртами в серной кислоте.

Интересным свойством 2*H*-бензимидазол-1,3-диоксидов (**5a-e**) является способность при нагревании изомеризоваться в бензоксадиазин-*N*-оксиды (**6a-e**), а при продолжительном нагревании один атом кислорода отщепляется, давая моно-*N*-оксид 2*H*-бензимидазола (**7a-e**), который и являются конечным продуктам термической реакции. На свету полученные бензоксадиазины очень неустойчивы и легко изомеризуются в исходные 2*H*-бензимидазол-1,3-диоксиды (**5a-e**).



Полученные соединения (**5a-e, 6a-e, 7a-e**) были изучены на антимикробную и гемолитическую активности *in vitro*. В результате проведенные биологические испытания показали, что среди исследуемых классов соединений 2*H*-бензимидазол 1,3-диоксиды (**5a-e**) и 3*H*-бензо[1,2,5]оксадиазин-4-оксиды (**6a-e**) проявляют хорошую биологическую активность, а удаление атома кислорода из бензимидазольного цикла **(7a-e)** в несколько раз ухудшает биологическую активность. Так же в результате проведенной работы была показана важность наличия атомов хлора в молекулах на проявление биологической активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке президента РФ, грант МК-4838.2016.3 и гранта РФФИ 15-43-02088.

Создание смесевых отвердителей на основе ароматических аминов для теплостойких полимеров

Алчин Р.М., Хамидуллин О.Л., Мадиярова Г.М.
Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ, Казань, Россия
E-mail: naryslan@yandex.ru

При получении теплостойких связующих широкое применение нашли эпоксидные смолы. Поэтому актуальной задачей является создание для них отверждающих систем. Наиболее оптимальными свойствами обладают ароматические амины, тем не менее они являются твердыми кристаллами,

плавящимися при температурах свыше 70°С, и трудно растворяются в эпоксидных олигомерах. Поэтому важно снизить температуру плавления и улучшить растворимость подобных систем. Одним из способов устранения указанных недостатков является использование эвтектических смесей различных ароматических аминов [1].

Целью работы было получение фазовых диаграмм двойных систем на основе ароматических аминов, улучшение растворимости подобных систем в эпоксидных олигомерах, изучение процесса отверждения эпоксидных олигомеров эвтектическими смесями, а также изучение теплофизических свойств полученных полимеров.

Для исследования были взяты следующие ароматические амины: 4,4’-диаминодифенилметан, 4,4’-диаминодифенилсульфон, 4,4’-диаминодифенилоксид, орто-, пара-, и мета-фенилендиамины. В качестве эпоксидного олигомера использовалась эпоксидная смола ЭД-22.

Значения температур плавления, а также режимы отверждения определяли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204F1 Phoenix (Netzsch, Германия). Температуры стеклования определяли на динамическом механическом анализаторе DMA Q800.

В результате работы построены фазовые диаграммы двойных систем ароматических аминов и определены составы эвтектических смесей. Исследованы процессы отверждения эпоксидных олигомеров эвтектическими смесями ароматических аминов и оптимизированы температурно-временные режимы отверждения. Изучены теплофизические свойства полученных полимеров на основе ЭД-22 и смесей ароматических аминов. Получены теплостойкие связующие для изготовления композитов.

Список литературы

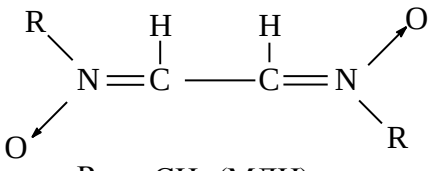
[1] Амирова Л.М., Сидоров И.Н., Андрианова К.А. // Физико-химия полимеров: Учебное пособие. 2005. 220 с.

Влияние динитронов алифатического и ароматического строения на полимеризацию стирола

Алыева А.Б., Колякина Е.В., Сазанова Е.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: kelena@ichem.unn.ru

Актуальными проблемами химии полимеров являются подавление гель-эффекта в радикальной полимеризации, регулирование молекулярной массы полимеров и создание макромолекул с определенной архитектурой. Довольно часто для этих целей используют нитроксильные радикалы.

В связи с этим, нами была исследована радикальная полимеризация стирола (**СТ**), инициируемая динитрилом азоизомасляной кислотой (**ДАК**), в присутствии N,N-диметилглиоксаль динитрона (**МДН**), N,N-дитрет.-бутилглиоксаль динитрона (**БДН**), N,N-дифенилглиоксаль динитрона (**ФДН**) как источников нитроксильных радикалов.



R: —CH_3 (МДН)
—Bu^t (БДН)
—Ph (ФДН)

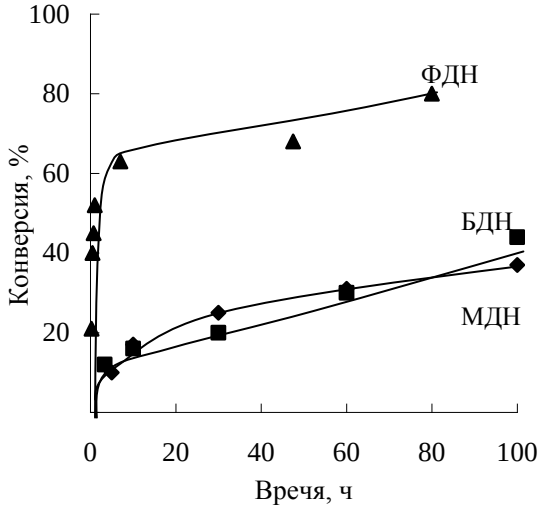


Рис. 1. Зависимость конверсии СТ от времени полимеризации, инициируемой 1 мол.% ДАК, в присутствии 3 мол.% динитронов при Т=90°С.

При исследовании полимеризации СТ в присутствии выбранных динитронов нами установлено, что образующиеся in situ нитроксильные радикалы, способны регулировать кинетические параметры полимеризации СТ, а также молекулярно-массовые характеристики полимера.

Отметим, что скорость полимеризации и предельная степень превращения СТ зависят от природы и концентрации введенных нитронов. Так процесс полимеризации в присутствии ФДН реализуется в два этапа. Первый этап – это инициирование полимеризации и образование нитроксильных радикалов. На втором этапе происходит ингибирование полимеризации СТ (рис.1). Наибольшим ингибирующим эффектом обладают динитроны БДН и МДН (рис.1). Разработанный подход позволяет получать полимеры с определенными молекулярными массами и с низкими значениями полидисперсности.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №17-03-00498).

Синтез 1-[арил(алкил)сульфонил]пирролидинов взаимодействием фенолов с N-(4,4-диэтоксибутил)сульфонамидами

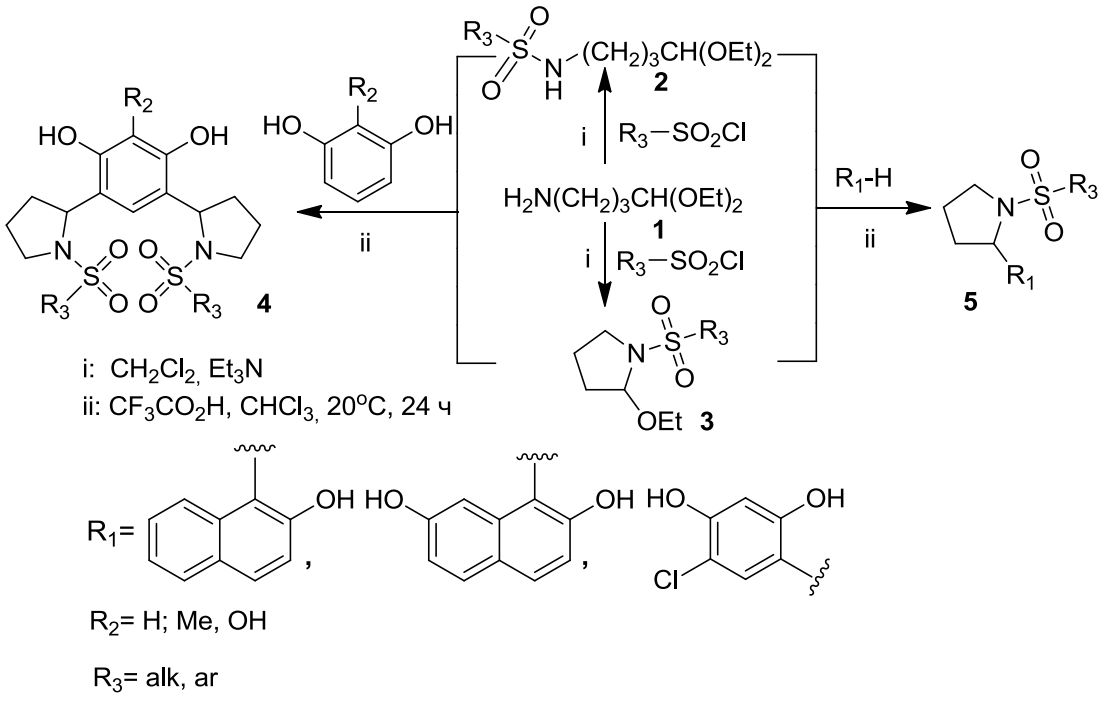
Аникина Е.А.[1], Смолобочкин А.В.[2], Газизов А.С.[2], Бурилов А.Р.[2], Пудовик М.А.[2]

[1]*Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), 420015, г. Казань, К. Маркса, 68*

[2] *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, 420088, г. Казань, ул. Арбузова, дом 8, E-mail: EA-Anikina@mail.ru*

1-[Арил(алкил)сульфонил]пирролидины привлекают все большее внимание благодаря своей высокой фармакологической активности. Известно, что данный класс соединений используется в качестве препаратов для лечения и профилактики тромбоэмболических заболеваний, для лечения болезней Хантингтона, Паркинсона и Альцгеймера.

В рамках данного исследования был разработан новый метод синтеза 1-[арил(алкил)сульфонил]пирролидинов, основанный на кислотно-катализируемой реакции N-(4,4-диэтоксибутил)сульфонамидов или 2-этоксипирролидинов с фенолами. Представляемый подход позволяет осуществить синтез целевых соединений в одну стадию, с одновременным замыканием пирролидинового цикла и формированием связи C-C во 2 положении, что выгодно отличает его от уже существующих методов.

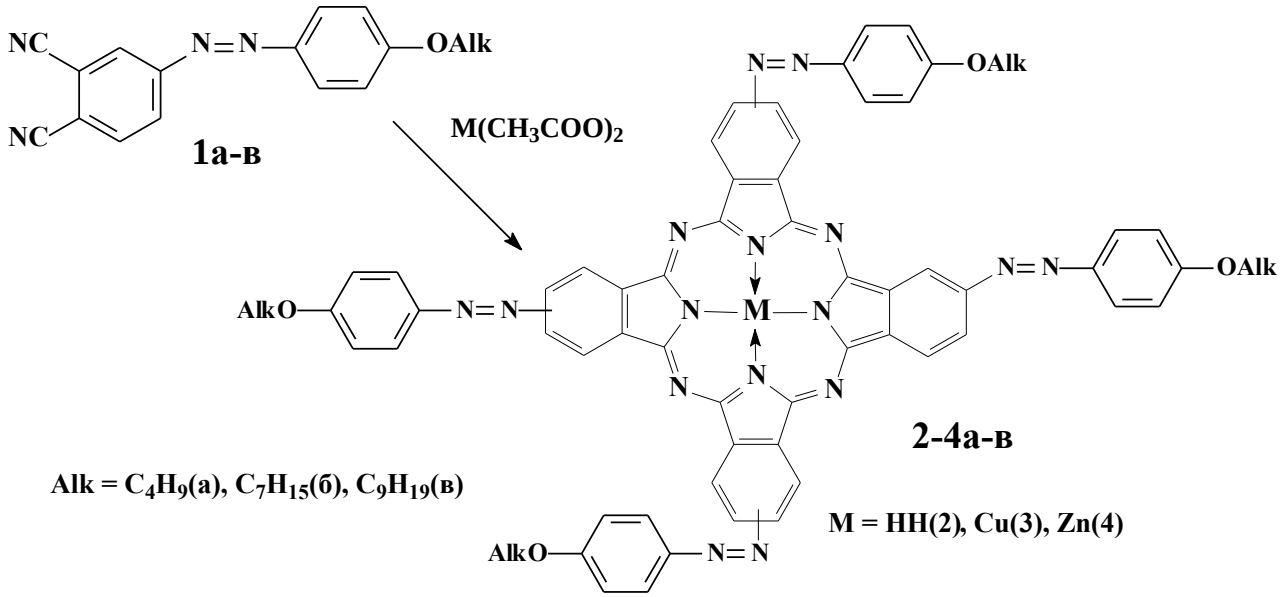


Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10023).

Тетра-(4-(*E*)-алкоксифенилдиазенил)фталоцианины

Антонов Д.С., Тихомирова Т.В., Шапошников Г.П.
Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ МГЦ, Иваново, Россия
E-mail: tararjkina@mail.ru

Возможность химической модификации молекулы фталоцианина (Pc) за счет введения заместителей, имеющих собственную хромофорную систему, позволяет расширить диапазон их светопоглощения. Известно, что подобные фталоцианины перспективны для создания материалов, применяемых в электрооптических модуляторах и в качестве регистрирующих сред для устройств записи и хранения информации, фотопроводников копировальных машин, электрохромных дисплеев, фотоэлектрических материалов в солнечных элементах, красителей на рабочие слои цифровых универсальных дисков (DVD), жидкокристаллических систем. В связи с этим целью данной работы является синтез и изучение физико-химических свойств органорастворимых фталоцианинов с расширенным диапазоном светопоглощения за счет введения на периферию фталоцианинового макрокольца азохромофора.



Схема

Фталоцианины (**2-4а-в**) синтезировали нитрильным методом из соответствующих фталонитрилов (**1а-в**) при температуре 185-190 ^{o}C. Безметальные фталоцианины (**2а-в**) получали через магниевые комплексы с последующей деметаллизацией концентрированной соляной кислотой. Очистку полученных Pc (**2-4а-в**) проводили в аппарате Сокслета этанолом с последующей хромотографической очисткой на силикагеле М60.

Состав и структуру синтезированных соединений подтверждали с привлечением ИК, H^1 ЯМР и электронной спектроскопии.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ.

Новые ингибиторы асфальтосмолопарафиновых отложений для тяжелых парафинистых нефтей

Арифуллин И.Р.[1,2], Садиков А.Ю.[1,2], Антонов А.А.[2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*
[2]*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород*
E-mail: i-arifullin@mail.ru

Предложен новый экономически выгодный способ получения присадок, проявляющих высокую эффективность в качестве ингибитора АСПО для тяжелых парафинистых нефтей.

Присадка представляет собой композицию состоящую из полиалкилакрилатов с длиной алкильного фрагмента 16-20 атомов углерода и соли алкилбензолсульфокислоты (С12) и додециламина в толуольном растворе.

Традиционная технология получения поли(мет)акриловых присадок состоит из этерификации (мет)акриловой кислоты высшими жирными спиртами в присутствии кислотных катализаторов, нейтрализации кислой реакционной массы неорганическими основаниями (при этом образуются неорганические соли, которые не растворяются в углеводородах и препятствуют проведению процесса полимеризации), промывки реакционной массы водой и отделения водно-солевой фазы. Стадия промывки усложняет технологию процесса, снижается выход алкил(мет)акрилатов из-за вынужденных потерь, повышается токсичность сточных вод.

Предлагаемый способ основан на использовании высшего амина на стадии нейтрализации реакционной смеси после этерификации (мет)акриловой кислоты. Использование аминной нейтрализации приводит к связыванию кислых катализаторов в растворимые в углеводородах соли. Это дает ряд преимуществ – исключается стадия водной промывки (упрощение технологии и уменьшение потерь), а также появление в составе присадки ПАВ, которые улучшают эффективность действия присадок.

При сравнительных испытаниях на модельной смеси гексан-петролатум предлагаемая композиция показала более высокую эффективность в качестве ингибитора АСПО по сравнению с присадкой, полученной по традиционной технологии (степень ингибирования составила 79% против 74% для классической присадки).

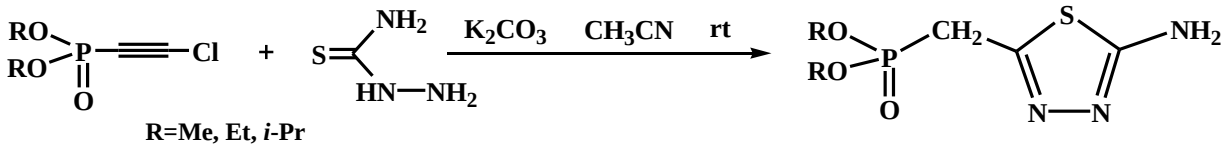
Таким образом, разработанная технология не только упрощает процесс получения присадки, но и позволяет существенно повысить ее эффективность.

Синтез диалкиловых эфиров (5-амино-1,3,4-оксадиазол-2-ил) метилфосфоновой кислоты

Асадуллина А.Э., Егоров Д.М., Догадина А.В.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра органической химии, Санкт Петербург, Россия
e-mail: diavoly@mail.ru

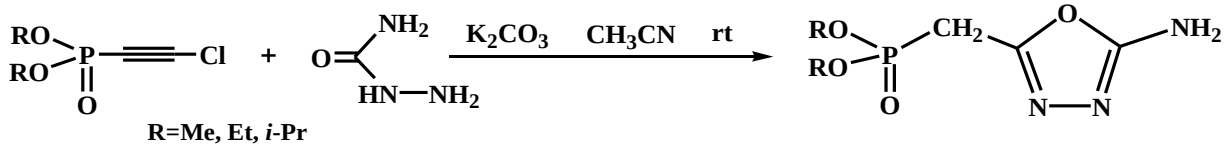
Создание новых подходов к синтезу известных биологически активных ядер является одним из основных направлений в современной органической химии.

Ранее нами был разработан удобный метод получения фосфорилированных 5-амино 1,3,4-тиадиазолов[1], основанный на взаимодействии хлорэтинфосфонатов с тиосемикарбазидом в среде абсолютного ацетонитрила при перемешивании при комнатной температуре в присутствии карбоната калия:

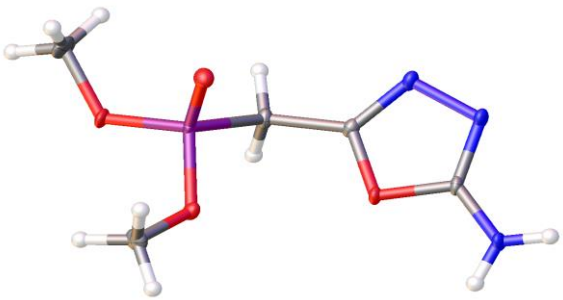


R=Me, Et, *i*-Pr

В ходе дальнейших исследований нами была исследована реакция хлорэтинфосфонатов с семикарбазидом в аналогичных условиях. Установлено, что реакция протекает хемоспецифично и приводит к диалкиловым эфирам (5-амино-[1,3,4]оксадиазол-2-ил)метанфосфоновой кислоты с высоким выходом:



R=Me, Et, *i*-Pr



Строение полученных соединений установлено по данным ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P и масс-спектрометрии высокого разрешения. Однозначно структура подтверждена результатами рентгеноструктурного анализа

Список литературы

[1] Асадуллина А.Э., Егоров Д.М., Питерская Ю.Л., Догадина А.В. Синтез диалкил[(5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-ил)метил]фосфонатов. ЖОХ – 2016. – Т. 86, Вып. 3. – С. 536-537.

Новые пространственно-экранированные пирокатехины, о-хиноны и комплексы трифенилсурьмы(V) на их основе

Астафьева Т.В.[1], Поддельский А.И.[2], Фукин Г.К.[2], Кузнецова О.В.[2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Институт металлоорганической химии РАН им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: tata1525@mail.ru

Для «зелёного» окисления (в соответствии с идеологией Green Chemistry) безопасная для окружающей среды окислительная система должна в себя включать молекулярный кислород и нетоксичный возобновляемый катализатор, активирующий молекулярный кислород, или носитель молекулярного кислорода, действующие при мягких условиях. Один из перспективных вариантов решения данной задачи – моделирование биологического переносчика кислорода. В ИМХ РАН было обнаружено, что катехолаты трифенилсурьмы(V) способны обратимо присоединять молекулярный кислород в мягких условиях [1,2] и не обладают выраженной токсичностью [3,4].

Целью данной работы является получение новых функционализированных пирокатехинов, о-бензохинонов, содержащих атомы галогена (F, Cl, Br, I) в арильных заместителях, и катехолатных комплексов трифенилсурьмы(V) на их основе. Новые 6-замещенные пирокатехины получены конденсацией катехолальдегида (3,5-ди-трет-бутил-1,2-ди-гидроксибензальдегид) с аминами. Далее по реакции окисления пирокатехинов были получены соответствующие о-бензохиноны. Окислительное присоединение о-бензохинонов к трифенилстибину приводит к образованию катехолатных комплексов трифенилсурьмы(V). Вторым способом получения катехолатов сурьмы(V) является обменная реакция между дибромидом трифенилсурьмы(V) и соответствующими пирокатехинами в присутствии оснований.

Полученные соединения охарактеризованы методами ИК, ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа. Для ряда соединений молекулярное строение в кристаллическом состоянии установлено с помощью рентгеноструктурного анализа.

Список литературы

[1] Cherkasov V.K., Abakumov G.A., Grunova E.V., Poddel'sky A.I., Fukin G.K., Baranov E.V., Kurskii Yu.A., Abakumova L.G. // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. P. 3916-3927.
[2] Poddel'sky A.I., Kurskii Yu.A., Piskunov A.V., Somov N.V., Cherkasov V.K., Abakumov G.A., // Appl. Organomet. Chem. 2011. V. 25. P. 180-189.
[3] Smolyaninov I.V., Antonova N.A., Poddel’sky A.I., Osipova V.P., Berberova N.T., Pimenov Yu.T. // Appl. Organomet. Chem. 2012. V. 26. P. 277-283.
[4] Smolyaninov I.V., Antonova N.A., Poddel’sky A.I., Smolyaninova S.A., Osipova V.P., Luzhnova S.A., Berberova N.T., Pimenov Yu.T. // Appl. Organometal. Chem. 2014. V. 28. P. 274–279.

Исследования влияния pH среды на величину антибактериального действия гуанидина карбоксиметилцеллюлозы

Ахмедов О.Р., Шомуротов Ш.А., Тураев А.С.
Институт Биоорганической химии АН РУз им. акад. А.С. Садыкова, г. Ташкент, Республика Узбекистан
E-mail: Oliy86@bk.ru

Проведенные научные исследования и литературные данные показывают, что механизм взаимодействия поликатионов с оболочкой бактерий и величина их антибактериальной активности зависит от нескольких факторов: молекулярной массы, величины положительного заряда, степени замещения и молекулярно массового распределения полимера [1]. Также, одним из основных параметров, влияющих на величину антибактериальной активности поликатионов, является pH среды.

Исходя из этого, были проведены исследования антибактериальной активности полученного нами ранее гуанидина карбоксиметилцеллюлозы [2] в кислой, нейтральной и щелочной среде. Антибактериальную активность гуанидина карбоксиметилцеллюлозы изучали в условиях *in vitro* диско-диффузионным методом. В качестве микроорганизмов были использованы клинические штаммы *Staphylococcus aureus, Escherichia coli, Streptococcus pyogenes, Proteus vulgaris* и *Streptococcus faecalis.* Для проведения исследования были приготовлены растворы гуанидина карбоксиметилцеллюлозы при концентрации 100 мкг/мл. В качестве растворителя гуанидина карбоксиметилцеллюлозы использовали заранее приготовленные буферные растворы с pH показателями 5,5; 7,0 и 10,0.

Проведенные исследования показали, что величина антибактериальной активности гуанидина карбоксиметилцеллюлозы зависит от pH среды. Наибольшая антибактериальная активность исследуемого соединения наблюдалась при pH раствора 10,0. С уменьшением pH раствора антибактериальная активность гуанидина карбоксиметилцеллюлозы начинала постепенно понижаться. В кислой среде препарат проявлял слабое антибактериальное действие в отношении исследованных микроорганизмов.

Понижение величины антибактериального действия гуанидина карбоксиметилцеллюлозы в кислой среде, связано с тем, что гуанидиновые группы, присутствующие в структуре карбоксиметилцеллюлозы находятся в максимально протонированном состоянии, что вероятно снижает способность препарата взаимодействовать с оболочкой бактерий.

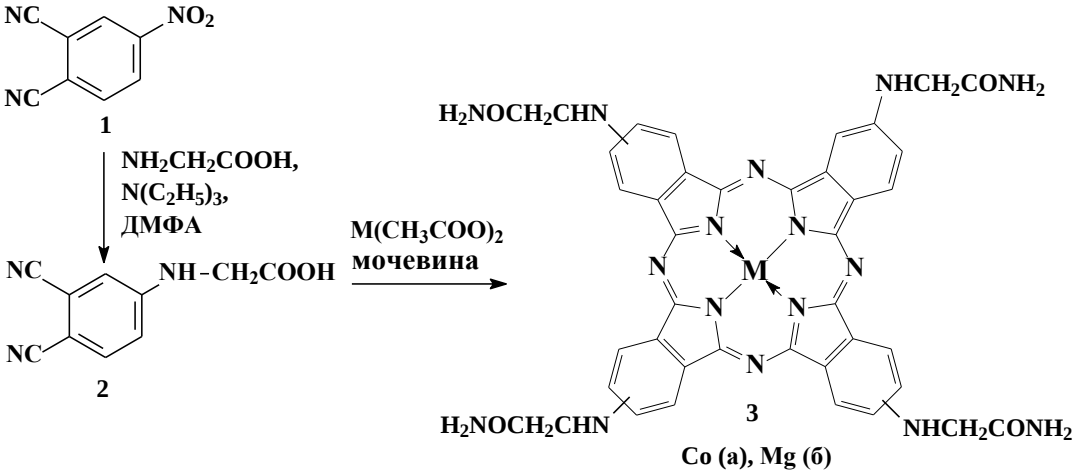
Список литературы

[1] Афиногенов Г.Е., Панарин Е.Ф. Антимикробные полимеры - СПб. Гиппократ, 1993. - 264 с.
[2] Ахмедов О.Р. // Материалы VII научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы». Москва. 2016. 11-15 апрель, С.114.

4-Карбоксиметиленаминофталонитрил и фталоцианины на его основе

Балашова П.А., Говорова Д.К., Тихомирова Т.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П.
Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ МГЦ, Иваново, Россия
E-mail: tararjkina@mail.ru

Незамещенные фталоцианины (Pc) нерастворимы в большинстве растворителей, однако наличие заместителей сообщает Pc растворимость в различных средах. Так введение карбоксигрупп придает Pc способность растворяться в водно-щелочных средах, а в виде солей щелочных металлов - в воде, что позволяет, применить хроматографические методы очистки и существенно расширить области практического использования. Например, Pc растворимые в водных средах находят применение в медицине, в частности в фотодинамической и каталитической терапии онкологических заболеваний. В связи с вышесказанным, целью данной работы является синтез и исследование физико-химических свойств фталоцианинов, содержащих карбоксигруппы связанные со фталоцианининовым ядром через метиленаминогруппы.



Реакцией нуклеофильного замещения 4-нитрофталонитрила с аминоуксусной кислотой в ДМФА и присутствие триэтиламина был получен 4-карбоксиметиленаминофталонитрил (**2**), на основе которого темплатным синтезов с ацетатами магния и кобальта в присутствии мочевины синтезированы соответствующие фталоцианины (**3а,б**). Комплексы (**3а,б**) обладают растворимостью в ДМФА, но не растворимы в водно-щелочных растворах, что связано наличием карбомоильных групп. В этой связи синтезированные Pc (**3а,б**) подвергались гидролизу путем их обработки раствором этилата натрия в этаноле, получая при этом соответствующие натриевые соли тетра-4-(4-карбоксиметиленамино)фталоцианины.

Состав и структуру полученных соединений подтверждали комплексом физико-химическим методов анализа.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ.

Синтез металлокомплексных фталоцианиновых пигментов

Алексанян К.Г., Белышева Д.А, Ботин А.А.
Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, Россия
E-mail: dashabelka13@mail.ru

Комплексы фталоцианинов с переходными металлами широко применяются как красители в лакокрасочной промышленности. Нами недавно было установлено, что добавление этих комплексов в состав полимочевинных смазок значительно улучшает их эксплуатационные свойства.

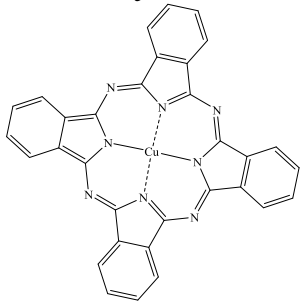


Рис.1. Пигмент голубой фталоцианиновый.

Общей методики получения металлокомплексов фталоцианиновых пигментов не описано[1]. В ходе многочисленных экспериментов нам удалось получить оптимальную методику получения таких пигментов. По этой методике, помимо фталоцианина меди, были получены ранее неописанные фталоцианины никеля и хрома, а также фталоцианин в свободном виде.

Структуры получившихся веществ были подтверждены методом ИК-спектроскопии. Основные полосы поглощения приведены в таблице:

Таблица 1. Полосы поглощения металлофталоцианинов.

Отнесение	H_2Pc	CuPc	NiPc	CrPc
N-H	3202	-	-	-
C-H(аром.)	3049	3047	3060	3061
C=C	1622	1609	1602	1603
-N=	1494	1504	1486	1477
пиррол	1393,1313	1408,1329	1381,1305	1385,1305

Нами была доказана применимость существующей методики для получения ранее неизвестных металлофталоцианинов. Это открывает широкие возможности синтеза данного вида комплексов.

Список литературы

[1] Чекалин М. А., Пассет Б. В., Иоффе Б. А. Технология органических красителей и промежуточных продуктов: Учебное пособие для техникумов — Л.: Химия, 1980.-С.431-440.

Синтез и исследование противогрибковой активности 2-арил-4-гидрокси-6-бромоиндолов и 2-арил-4-бромо-6-аминобензофуранов

Бобров Е.С.[1], Алексанян Д.Р.[2], Дутов М.Д.[3], Кошелев В.Н.[2]
[1]*Российский Химико-технологический Университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия.*
[2]*Российский Государственный Университет Нефти и Газа им. И.М. Губкина, Москва, Россия.*
[3]*Институт Органической Химии им. Н.Д.Зелинского РАН, Москва, Россия.*
Email:dutov@ioc.ac.ru

Данная работа проводится в рамках исследований, посвященных синтезу конденсированных гетероциклов на основе полинитросоединений ароматического ряда, а также изучению их активности по отношению к фитопатогенным грибкам и грибкам – патогенам человека. В целях расширения синтетического потенциала ТНТ, требующего утилизации, на его основе разработан метод получения бром-3,5-динитробензола - ключевого соединения в синтезе 4-гидрокси-6-броминдолов.

На последней стадии синтеза, по используемой методике, наряду с индолами **1,2** происходит образование бензофуранов **3,4**, также исследованных на фунгицидную активность.

В ходе работы синтезированы 2-(3,4-диоксиметиленфенил)-4-гидрокси-6-бромоиндол **1**, 2-(3,4-диметоксифенил)-4-гидрокси-6-бромоиндол **2**, 2-(3,4-диоксиметиленфенил)-4-бромо-6-аминобензофуран **3** и 2-(3,4-диметоксифенил) -4-бромо-6-аминобензофуран **4** (рис.1).

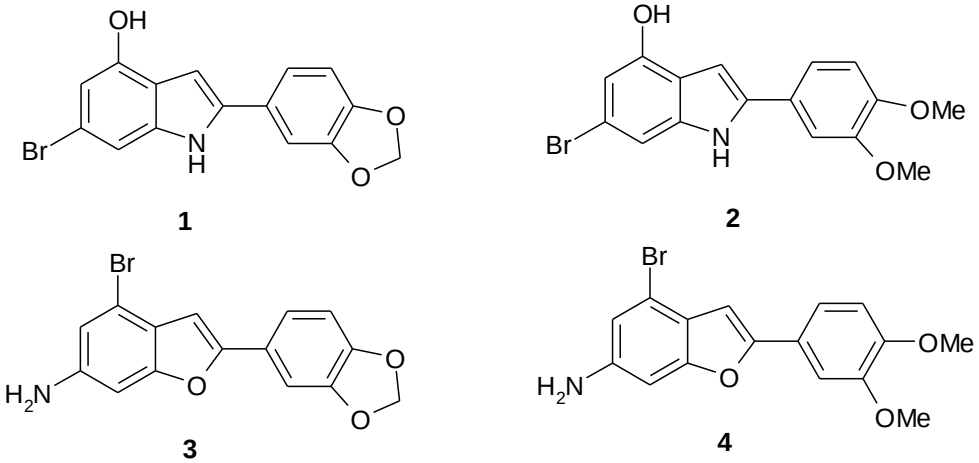


Рис. 1. Полученные соединения.

Взаимодействие сульфатного лигнина с п-оксибензойной кислотой

Карпушина А.Н., Козлова С.К., Бобровская С.А.,
Ворошилова А.В., Протопопов А.В.
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова
Барнаул, Россия
E-mail: a_protopopov@mail.ru

Лигнин является доступным и важным сырьем для органического синтеза, источник которого постоянно возобновляется в процессе фотосинтеза. Тем не менее, возможности его использования изучены явно недостаточно и ограничиваются несколькими примерами. [1] Целью нашей работы было получение сложных эфиров лигнина с п-оксибензойной кислотой в среде тионилхлорида. Ацилирование лигнина проводилось по ранее разработанной методике ацилирования карбоновыми кислотами при различной температуре с варьированием продолжительности синтеза [2].

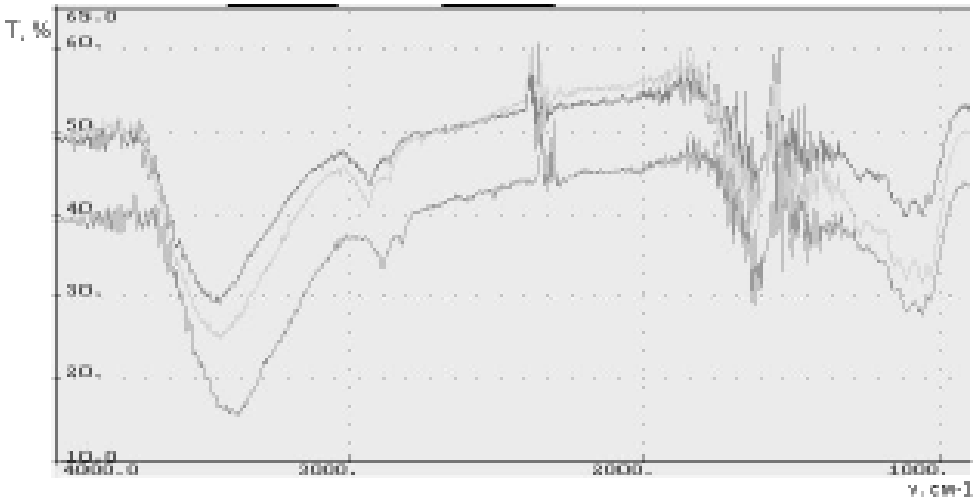


Рис. 1. ИК-спектры химически модифицированного лигнина.

Исследование методом ИК-спектроскопии, (рис. 1) показало, что при увеличении степени замещения на ИК-спектрах более четко проявляются полосы поглощения, отвечающие за колебания гидроксильных групп карбоновых кислот 3500-3600 $см^{-1}$, а также увеличивается интенсивность полос поглощения сложноэфирной группы 1750-1730 $см^{-1}$ и полос поглощения, ответственных за колебания С-С связи ароматического кольца 1560-1460 $см^{-1}$.

Список литературы

[1] Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е. // Российский химический журнал. 2004. Т. 48. №3.
[2] Протопопов А.В., Фролова Я.В., Радкина О.В.. // Ползуновский вестник. – Барнаул: Изд-во Алт ГТУ, 2013, № 1.- С. 222-224.

Химические превращения лигнина при взаимодействии с салициловой кислотой

Мясникова О.В., Бецина С.А., Фоминых Т.А., Бобровская С.А.,
Ворошилова А.В., Протопопов А.В.
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия
E-mail: a_protopopov@mail.ru

Взаимодействие лигнина с ароматическими кислотами позволяет получить практически значимые продукты лигнина, которые могут быть использованы в различных областях народного хозяйства. Целью данной работы являлось получение сложных эфиров лигнина с салициловой кислотой в среде «ЧХУ - тионилхлорид».

Полученные данные показывают, что с увеличением температуры и продолжительности синтеза возрастает количество связанных гидроксильных групп в лигнине. Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что в данной системе ацилируются только алифатические гидроксильные группы лигнина.

Полученные продукты лигнина исследовались методом ИК-спектроскопии (рис. 1).

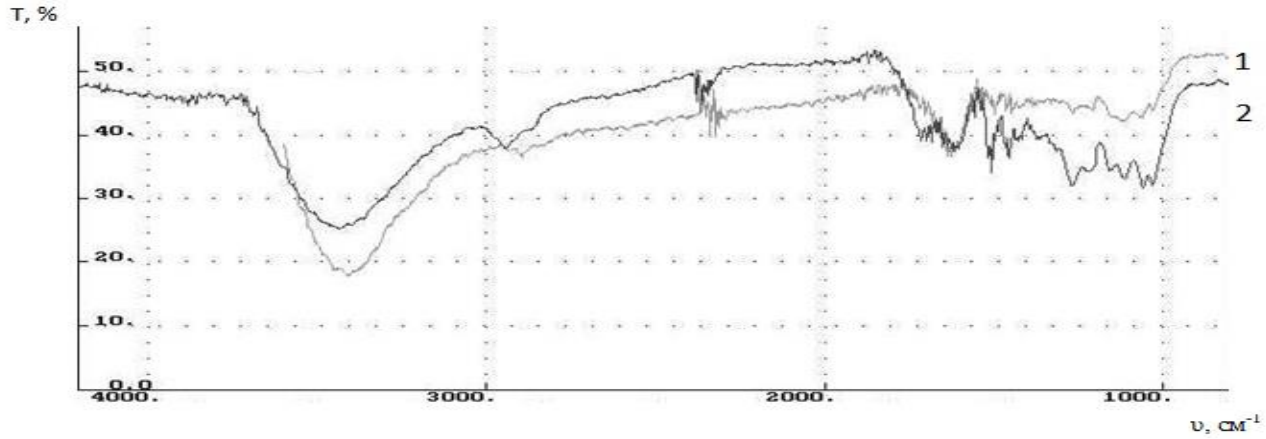


Рис. 1. ИК-спектры лигнина, модифицированного салициловой кислотой (1), и сульфатного лигнина (2).

На всех ИК-спектрах присутствует полоса поглощения в области 1730 - 1750 $см^{-1}$, характерная для валентных колебаний СО – групп в сложных эфирных связях лигнина. Данная полоса увеличивает свою интенсивность для продуктов при более высокой температуре и продолжительности синтеза, что подтверждает увеличение степени превращения.

Список литературы

[1] Dalimova G. N. // Chemistry of Natural Compounds, №1. - New York: Kluwer Academic Publishers-Plenum Publishers, 2006. – P. 88 – 91.

Сорбция воды редкосшитыми ксерогелями на основе акриламида и геллана

Боровкова Н.А., Адамова Л.В., Сафронов А.П.
Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

Полимерные гидрогели вызывают большой интерес благодаря своей способности поглощать и удерживать большое количество растворителя. Широкое применение находят гели на основе акриламида (АА). Они обладают рядом уникальных свойств, которые изменяют, получая композиции, содержащие другие полимеры, в частности природные полисахариды. Так, можно использовать гели на основе АА, содержащие геллан.

Геллан является гетерополисахаридом линейного строения, состоящим из тетрасахаридных единиц, включающих связанные между собой ангидропиранозные единицы 1,3-β,D-глюкозы, 1,4-β,D-глюкуроновой кислоты, 1,4-α,D-глюкозы и 1,4-α,L-рамнозы. Его используют в пищевой промышленности как эмульгатор, загуститель, стабилизатор.

Цель данной работы – исследование термодинамики взаимодействия с водой редкосшитых ксерогелей на основе акриламида и геллана, влияния содержания геллана в геле на сорбционную способность по отношению к воде.

В качестве объектов исследования использованы ксерогели на основе АА и геллана с различным содержанием последнего. Гели синтезировали методом радикальной полимеризации в водном растворе с концентрацией АА 1.6М с инициатором – персульфатом аммония $(NH_4)_2S_2O_8$. Сшивающий агент – метилендиакриламид $CH_2(NHCOCHCH_2)_2$, плотность сшивки 1/300. В исходную смесь добавляли одинаковый объем раствора геллана разной концентрации для достижения определенного соотношения компонентов; массовые доли геллана в ксерогеле изменялись от 0.6 до 11.65%. Полимеризацию проводили в цилиндрических полиэтиленовых формах, в течение часа при 80ºС. Образцы высушены методом лиофильной сушки с помощью лиофилизатора LABCONCO.

Изучена равновесная изотермическая сорбция паров воды полимерами при 25ºС объемным методом с помощью автоматического анализатора площади поверхности и пористости ASAP 2020. Рассчитаны разности химических потенциалов воды $\Delta\mu_1$, полимеров $\Delta\mu_2$, энергии Гиббса набухания ксерогелей Δg^m. Измерены удельные поверхности образцов на сорбтометре TRISTAR 3020.

Показано, что геллан обладает наибольшей сорбционной способностью по воде, полиакриламид – наименьшей. Сорбция воды и термодинамическое сродство к воде ксерогелей ПАА – геллан занимают промежуточное положение и возрастают с увеличением содержания геллана. Это коррелирует с ростом удельной поверхности с увеличением содержания геллана в сетке ксерогеля.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ 16-08-00609.

Синтез и свойства сополимеров на основе изоборнилакрилата и метилметакрилата

Будников С.Ю, Саломатина Е.В, Смирнова Л.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: irueb042@gmail.com

Фотоника является одной из перспективных областей науки при разработке оптических суперкомпьютеров, лазерной модификации поверхностей и объема веществ. Для создания таких систем требуются материалы, обладающие нелинейно-оптическими свойствами.

До сих пор в качестве нелинейно-оптических материалов чаще всего применяются кристаллы. Однако, они непрозрачны во многих диапазонах длин волн и могут под действием мощного лазерного излучения разрушаться, что приводит к ухудшению их оптических свойств. Поэтому перспективной задачей является создание полимеров с нелинейно-оптическими свойствами, которые были бы более прочными, компактными, легкими и, что немаловажно, более дешевыми. Цель работы – синтез и изучение свойств сополимера метилметакрилата (ММА) с изоборнилакрилатом (ИБА): оптических, физико-механических и термохимических в зависимости от состава.

Сополимер синтезировали методом радикальной полимеризации в массе мономерных смесей различного состава при 60°С в присутствии инициатора – динитрила изомасляной кислоты. Состав сополимеров определяли по результатам элементного анализа на CHNS-элементном анализаторе ElementarAnalysensysteme (Germany) модели VarioElcube.

Обнаружено, что все сополимеры оптически прозрачны в видимой области спектра на уровне полиметилметакрилата (ПММА). Более того, сополимеры с ИБА характеризуются высоким светопропусканием порядка 90% в области 250 – 400 нм, в отличие от ПММА (рис 1.). Это принципиально важно с точки применения сополимеров в физике для лазерной модификации материалов использованием неодимового лазера на 3 (355 нм) и 4 (266 нм) гармониках.

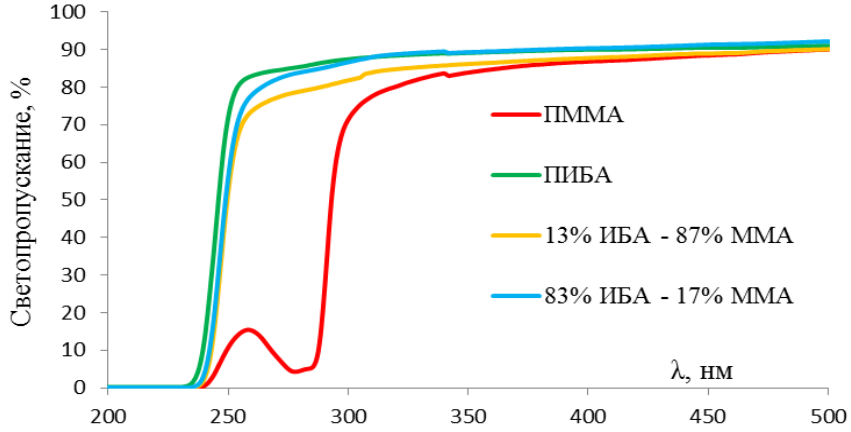
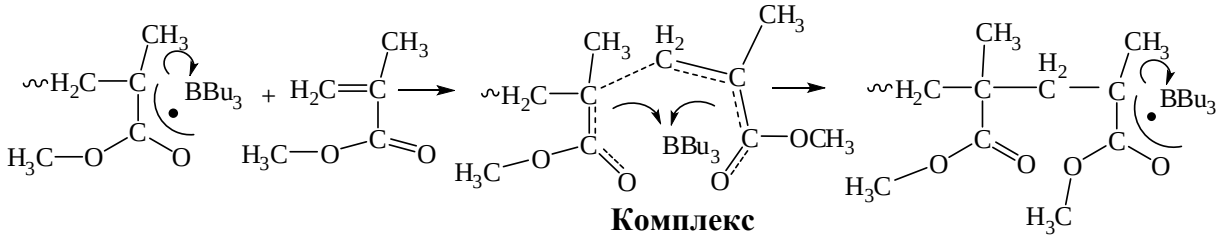


Рис. 1. Оптическая прозрачность сополимеров ИБА с ММА.

Влияние комплексообразования радикала роста с три-*н*-бутилбором на полимеризацию виниловых мономеров в присутствии *п*-хинонов

Бузина А.С., Кузнецова Ю.Л.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: nyutabuzina@yandex.ru

Полимеризация виниловых мономеров в присутствии алкилборанов может протекать по координационно-радикальному механизму. Предполагается, что одна молекула борорганического соединения может последовательно участвовать в нескольких актах роста цепи, постоянно удерживая растущий макрорадикал в своей координационной сфере. При этом рост цепи происходит в реакционном комплексе, включающем макрорадикал, комплексообразователь и мономер. В случае метилметакрилата (ММА) предполагается следующая схема [1]:



Комплекс

Исследована полимеризация ММА, винилацетата (ВА) и стирола, инициируемая 0.02 мол.% динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) в присутствии 0.2 мол.% три-*н*-бутилбора (ТНББ). Комплекс, образованный поливинилацетатным радикалом, винилацетатом и ТНББ, является более энергетически выгодной 6-ти членной циклической системой, что приводит к значительному увеличению скорости полимеризации ВА по сравнению с ММА. Стирол и полистирольный радикал не склонны к комплексообразованию с алкилбораном в силу низкой полярности, с чем связано снижение скорости полимеризации стирола в присутствии ТНББ.

Введение 0.2 мол.% ТНББ совместно с 0.02 мол.% *п*-хинона в полимеризацию ММА смещает гель-эффект в сторону больших конверсий. Это обусловлено участием ТНББ в координационно-радикальной полимеризации и псевдоживом процессе, а также реакциями передачи цепи. Чем выше константа ингибирования, тем эффективнее передача цепи с участием *п*-хинона, и как следствие дольше сохраняется постоянная скорость полимеризации, а полимеры обладают низкими молекулярными массами. Использование ТНББ совместно с *п*-хиноном приводит к полной остановке полимеризации ВА, и не оказывает существенного влияния на полимеризацию стирола.

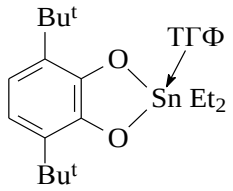
Список литературы

[1] Додонов В.А., Гришин Д.Ф., Аксенова И.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 12. С.2070-2072.

Полимеризация метилметакрилата с использованием композиций на основе катехолатов олова(IV)

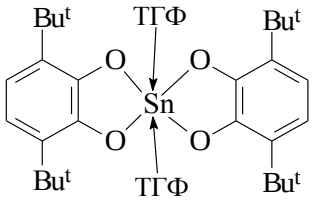
Ваганова Л.Б.[1], Малеева А.В.[2], Пискунов А.В.[2], Гришин Д.Ф.[1]
[1] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2] *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: vaganova_lb@mail.ru

Катехолатные комплексы олова(IV) при синтезе поли(мет)метакрилатов либо позволяют проводить полимеризацию в режиме обратимого ингибирования, либо проявляют свойства кислот Льюиса [1, 2]. В то же время катехолаты олова(IV) способны и к реакциям с галогенорганическими соединениями [3-4].



1

Целью работы явилось изучение и сравнение процессов полимеризации метилметакрилата (***MMA***) с участием тетрагидрофуранатов диэтил-3,6-ди-*трет*-бутилкатехолатоолова(IV) (***1***) и *бис*-(3,6-ди-*трет*-бутилкатехолато)олова(IV) (***2***) в сочетании с ***CBr_4*** и бромистым *трет*-бутилом (***t-BuBr***).



2

Согласно литературным данным, при 70-90°C ММА не склонен к автополимеризации. Образующийся в следовых количествах полиММА имеет молекулярную массу (***MM***) порядка нескольких миллионов. Показано, что по отдельности ни комплексы ***1-2,*** ни CBr_4 или tBuBr не изменяют указанные закономерности.

Установлено, что системы ***1*** / CBr_4 и ***1*** / tBuBr *инициируют* полимеризацию ММА при 70-90°C. В случае CBr_4 конверсия мономера близка к предельной, при использовании же t-BuBr выход полимера не превышает 30%. При эквимольном соотношении ***1*** / CBr_4 ММ полиММА остается практически неизменной и при 70°C составляет ~ 140000. В случае t-BuBr в тех же условиях ММ монотонно увеличивается в пределах от 200000 до 700000.

При использовании комплекса ***2*** вне зависимости от количества и природы броморганического соединения и температуры полимеризация не наблюдается.

Таким образом, влияние систем на основе катехолатов олова(IV) и броморганических соединений на закономерности полимеризации ММА и молекулярно-массовые характеристики полиММА главным образом определяется строением комплекса (лигандным окружением атома олова).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 17-03-00498).

Список литературы

[1] Колякина Е.В. и др. / Известия АН, Сер. хим., 2007, №7, С.1314-1319.
[2] Ваганова Л.Б. и др. / Известия АН, Сер. хим., 2015, №2, С.346-354.
[3] Ilyakina E.V. et al. / Inorg. Chim. Acta, 2012, 380, P.57-64.
[4]. Ilyakina E.V. et al. / Inorg. Chim. Acta, 2013, 394, P.282-288.

Разработка методики активации карбоксильной группы цитрусового пектина

Власов С.С. [1,2], Ларькина М.С.[2], Карманова О.А.[2]
[1]*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия*
[2]*Сибирский Государственный Медицинский Университет, Томск, Россия*
E-mail: unreal800@gmail.com

Одними из основных лекарственных средств для терапии таких вирусных заболеваний как гепатиты являются интерфероны альфа-2 (ИНФ). Применение нативных интерферонов ограничено определенными недостатками, основным из которых является низкая эффективность терапии [1].

Для решения данной проблемы разрабатывается методика химической модификация интерферонов альфа-2, путем создания биоконъюгатов с полисахаридами растительного происхождения. В качестве такого полисахарида нами был использован цитрусовый пектин. Для создания биоконъюгата необходима предварительная активация карбоксильных групп цитрусового пектина.

Целью работы явилась разработка способа химической модификации интерферонов путем образования ковалентной связи с молекулами цитрусового пектина.

Была разработана методика активации карбоксильных групп цитрусового пектина. В качестве активатора был выбран N-гидроксисукцинимид (NHS). Активация проводилась в присутствии N,N-дициклогексилкарбодиимида (DCC). Данный способ отличается простотой и не требует нагревания (рис. 1).

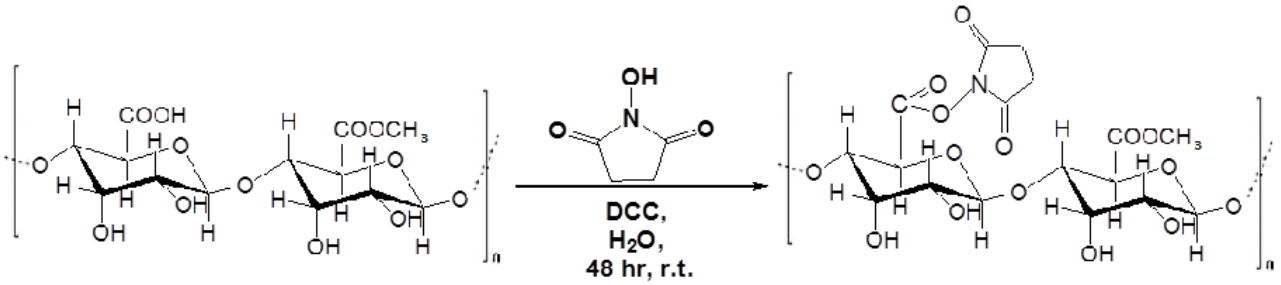


Рис. 1. Реакция активации карбоксильной группы цитрусового пектина.

В результате работы была разработана методика активации карбоксильных групп: 0,1 г цитрусового пектина растворяют в 4 мл воды очищенной, добавляют 0,04 г NHS и 0,02 г DCC. Перемешивают 48 часов при комнатной температуре. Полученный раствор очищают диализом. Затем проводят очистку ацетонитрилом, очищенный водный слой лиофильно высушивают.

Список литературы

[1] Шитикова О.Г. Иммунотропные эффекты иммобилизированного интерферона альфа-2В и механизм его действия: Автореферат дис. … канд. медицинских наук. – Томск, 2016. – 6 с.

Флокуляция диоксида титана катионными (со)полимерами

Гараев А.А., Проскурина В.Е.
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия
E-mail: swat_007_92@mail.ru

Катионные флокулянты в связи с их востребованностью и эффективностью служат предметом исследования большого числа научных публикаций, что обуславливает более детальное исследование их свойств и характера поведения макромолекул в растворах, влияние молекулярной массы и плотности заряда.

В качестве высокомолекулярных водорастворимых катионных (со)полимеров использовали три образца, различающихся по химической природе повторяющихся звеньев в макромолекулах: сополимер акриламида с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата с $M=1{,}19\cdot10^6$ и концентрацией ионогенных звеньев $\beta=4$ мол.%, поли-N-бензил-N,N,N-диметилметакрилоил-оксиэтиламмоний хлорид с $M=2{,}41\cdot10^6$, $\beta=100$ мол.% и полидиаллилдиметил-аммоний хлорид с $M=10{,}6\cdot10^6$, $\beta=50$ мол.%.

На модельной дисперсной системе (ДС) – суспензии TiO_2 (рутил) со средним радиусом частиц $R_{ср}=8{,}7\cdot10^{-6}$ м и с плотностью – $\rho=3{,}9\cdot10^3$ кг/м^3 проведена сравнительная оценка эффективности действия катионных флокулянтов в режиме свободного оседания ($C_{д.ф.}=0{,}8$ %). Высокие показатели по плотности отрицательных зарядов на частицах TiO_2 ($\xi=-54$мВ) и в отношении диссоциирующей способности ионогенных звеньев в макромолекулах катионных полимеров свидетельствуют о нейтрализационном механизме в процессах флокуляции суспензии TiO_2. На основе оценки макроскопических параметров процесса флокуляции систематизированы данные о влиянии характеристик дисперсионной среды на поверхностные свойства частиц TiO_2, адсорбцию макромолекул сополимеров АА и структуру формирующихся агрегатов-флокул без учета их асимметрии. Методом оптической микроскопии с использованием расчетного микроскопического комплекса на базе стереомикроскопа были определены основные дисперсионные характеристики – степени агрегации α_s и полидисперсности $K_п$ суспензии TiO_2 с добавками катионных флокулянтов.

Полученные в ходе выполнения работы закономерности позволят прогнозировать эффективность и направленность процессов седиментации в ультрамикрогетерогенных дисперсных системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№15-03-01399).

Влияние суммарного заряда макромолекул сукцинамида хитозана на устойчивость частиц золя йодида серебра в полимер-коллоидных дисперсиях на их основе

Гимаева Ф.Р., Базунова А.А.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: gimaeva-farr@mail.ru

Коллоидные растворы соединений серебра являются наиболее перспективной лекарственной формой препаратов на основе серебра. Связано это с тем, что частицы золя йодида серебра отличаются отсутствием мутагенного действия и не оказывают дестабилизирующее действие на мембраны эритроцитов [1]. Одной из основных проблем при получении лиофобных золей является их термодинамическая неустойчивость и необходимость стабилизации. Для повышения устойчивости золей достаточно часто используют полимерную стабилизацию. В данной работе использовали натриевую соль сукцинамида хитозана (СХТЗ) с М.м. = 207 к Да (ТУ 9284-027-11734126-08) производства ЗАО «Биопрогресс» (г. Щелково). 1 % раствор СХТЗ имеет pH=7,3 и макромолекулы СХТЗ имеют достаточно высокий суммарный заряд за счёт диссоциации –COONa групп.

Целью данной работы является изучение возможности повышения стабильности полимер-коллоидных систем на основе золей йодида серебра и полисахарида сукцинамида хитозана (СХТЗ) за счёт снижения суммарного заряда макромолекул СХТЗ.

Золи AgI получали по стандартной методике смешением 0,01 Н раствора нитрата серебра и 0,01 Н раствора йодида калия в объемном соотношении 10:5 (AgI^+) и 5:10 (AgI^-). Дисперсные системы на основе полимер-коллоидных комплексов СХТЗ с коллоидными частицами йодида серебра получены смешением раствора СХТЗ с концентрацией 1% со свежеприготовленным золем AgI в объёмном соотношении 1:1.

С целью понижения суммарного заряда цепей СХТЗ были приготовлены растворы 1% СХТЗ в 0,005 и 0,01 Н соляной кислоте, pH которых составляет 6,5 и 5,9, соответственно. Установлено, что с понижением заряда макромолекул даже для полимер-коллоидных дисперсий (ПКД) с положительно заряженными частицами йодида серебра система не теряет седиментационную устойчивость в течение 3 суток, тогда как ПКД на основе раствора СХТЗ без добавления кислоты устойчивы в течении 1-2 суток. Отрицательно же заряженный золь сохраняет свою устойчивость в течение более длительного времени.

Таким образом, применение частично-нейтрализованного СХТЗ в качестве стабилизатора позволяет существенно повысить устойчивость лиофобных золей. Следовательно, на основе изученных систем можно создавать материалы биомедицинского назначения.

Список литературы

[1] Шамратова В.Г., Шарафутдинова В.Г., Хисматуллина З.Р., Базунова М.В., Кулиш Е.И., Валиев Д.Р.// Биомедицина. 2015. №3. С.69-77.

Синтез и исследование органических производных сурьмы и висмута с салициловой и ацетилсалициловой кислотой

Гиричева М.А.[1], Гущин А.В.[2]
[1]*Школа Юного Исследователя ИПФ РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: margir06.05@gmail.com

Органические производные сурьмы и висмута(V) представляют большой интерес из-за их устойчивости, а также возможности точной настройки, как на активность, так и на токсичность соединения посредством вариации лигандов и органических фрагментов.

В работе был проведен синтез салицилатов трифенилсурьмы и трифенилвисмута, ацетилсалицилатов трифенилсурьмы и трифенилвисмута. Для синтеза продуктов был использован оригинальный метод, разработанный в нашей лаборатории. Метод основан на взаимодействии Ph_3M с пероксидом и салициловой/ацетилсалициловой кислотой в эфире при комнатной температуре:

$$Ph_3M + 2HX + (CH_3)_3COOH \rightarrow Ph_3MX_2 + (CH_3)_3COH + H_2O \quad (1)$$

$$Ph_3M + 2HX + HOOH \rightarrow Ph_3MX_2 + 2\,H_2O \quad (2)$$

где HX_1 = 2-HO-C_6H_4-COOH (салициловая кислота),
HX_2 = 2-H_3C-C(O)O-C_6H_4-COOH (ацетилсалициловая кислота);
M = Sb, Bi.

С помощью программы HyperChem 8.0.9 в рамках полуэмпирического метода PM3, были рассчитаны энергетические характеристики этих реакций в газовой фазе.

	$E_{эл}$ ккал/моль	$G^0(298)$ ккал/моль	$S^0(298)$ кал/моль·К
Δ_r реакция (1)	-5.5	11.2	-53.2
Δ_r реакция (2)	1.6	17.7	-54.6

Для каждого участника реакций была выполнена оптимизация геометрического строения и рассчитаны частоты колебаний, на основании которых методом статистической термодинамики в приближении «жесткий ротатор – гармонический осциллятор» были вычислены термодинамические функции G^0 (энергия Гиббса) и S^0 (энтропия) каждого участника.

Список литературы

[1] H. Barucki, S.J. Coles, J.F. Costello, T.Gelbrish and M.B. Hursthouse, «Characterising secondary bonding interactions within triaryl organoantimony(v) and organobismuth(v) complexes» // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 2319–2325. DOI: 10.1039/b002337j.

Исследование координационного взаимодействия 5,15-бис-[(4'-(1Н-имидазол-1-ил)-фенил]-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрагептилпорфина с кобальт(II) тетра-пара-метокси-фенилпорфирином

Глазкова М.Е., Климова Е.А., Киселев А.Н., Агеева Т.А., Койфман О.И.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: mega2010@mail.ru

Экстракоординация или аксиальная координация – важнейшее свойство металлопорфиринов, позволяющее им выполнять свои биологические функции, а также движущая сила для самосборки тетрапиррольных макрогетероциклов в супрамолекулярные ансамбли [1, 2].

Установлено, что при взаимодействии кобальт(II) тетра-*пара*-метокси-фенилпорфирина (CoТпМРР) с 5,15-бис-[(4'-(1Н-имидазол-1-ил)-фенил]-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрагептилпорфина (**1**) происходит батохромный сдвиг полос поглощения в видимой области, что свидетельствует об образовании соответствующего экстракомплекса (рис. 1).

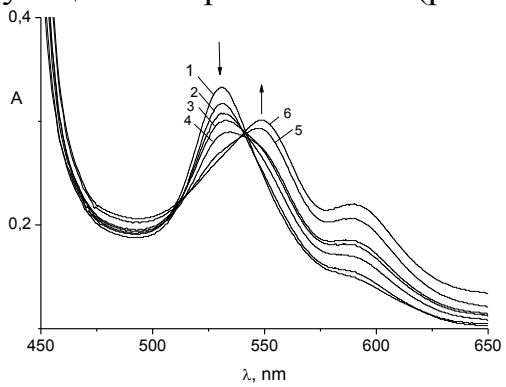


Рис. 1. Электронные спектры поглощения в хлороформе: 1 – CoТпМРР ($c = 2{,}4\cdot10^{-5}$ моль/л), 2-6 – при добавлении **1** ($c_{porph} = 7{,}6\cdot10^{-8}$ моль/л, $1{,}5\cdot10^{-7}$ моль/л, $2{,}3\cdot10^{-7}$ моль/л, $1{,}5\cdot10^{-6}$ моль/л, $2\cdot10^{-6}$ моль/л) соответственно.

Методом спектрофотометрического титрования при 21ºС, 25ºС, 35ºС определены термодинамические параметры процесса экстракоординации 5,15-бис-[(4'-(1Н-имидазол-1-ил)-фенил]-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрагептилпорфина кобальт(II) тетра-*пара*-метокси-фенилпорфирином.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ и при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-53-05072).

Список литературы

[1] Койфман О.И., Агеева Т.А. // Российский химический журнал. 2004. Т. XLVIII. № 4. С. 140-153.
[2] Mamardashvili G.M., Kulikova O.M., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I. // Макрогетероциклы**.** 2013**.** Т. 6. № 4. С. 323-326.

Исследование состава и структуры металлокомплексов цефуроксима

Глинкова А.И.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
E-mail: 180119942008@rambler.ru

Путем взаимодействия водных растворов нитрата серебра(I), хлорида алюминия (III), хлорида кадмия(II), хлорида меди(II), хлорида цинка(II) и натриевой соли цефуроксима (NaCfur) в виде осадков получены и исследованы их внутрикомплексные соли с металлами. После промывания холодной водой на фильтре, осадки высушены на воздухе при комнатной температуре. Состав образцов определен методами электронно-зондового анализа с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 350, используемого в качестве аналитической приставки к растровому электронному микроскопу JEOL JSM-6610LV и синхронного термического анализа на установке Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Исследование методом ИК спектроскопии на приборе Brucker Equinox 55 показало смещение полос валентных колебаний ν(C=O) амидной и бета-лактамной групп в сторону более высоких частот и $\nu(C(O)O^-)_{as}$ карбоксилатной группы в сторону более низких частот по сравнению со спектром соответствующей натриевой соли антибиотика, что можно расценивать как координацию этих групп с металлами.

Таблица 1. Результаты ИК-спектроскопии.

Образец	ν(C=O) β-лактам	ν(C=O)амид	$\nu\ (C(O)O^-)_{as}$
NaCfur	1757	1699	1626
$AgCfur\cdot 2H_2O$	1772	1720	1597
$Al(Cfur)_3\cdot 5H_2O$	1770	1711	1616
$Cd(Cfur)_2\cdot 3H_2O$	1769	1717	1612
$Cu(Cfur)_2\cdot 2H_2O$	1761	1684	1599
$Zn(Cfur)_2\cdot 3H_2O$	1770	1720	1614

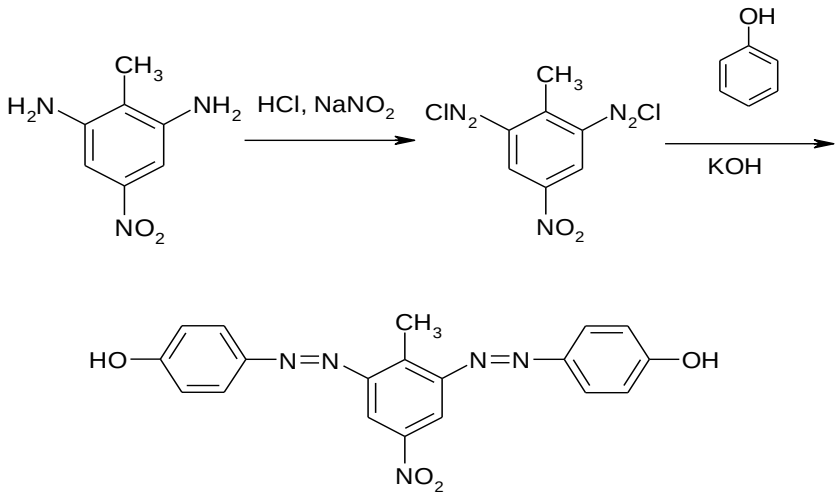
Эксперименты выполнены на приборах отделения физико-химического анализа и отделения спектроскопии Тверского регионального межведомственного центра коллективного пользования.

Пигменты на основе химической модификации тринитротоуола

Гличева К.Р., Алексанян К.Г, Килякова А.Ю.
Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, г. Москва
E-mail:caroline1995@mail/com

Пигменты – это вещества, которые обладают способностью передавать свой окрас другим телам или веществам. Помимо окрашивания, пигменты способны создавать прочую структуру и в какой-то степени улучшать качество.

Данные пигменты были синтезированы на основе реакции диазотирования 2,6-диамино-4-нитротолуола, полученного на основе модифицированного тринитротолуола (ТНТ)[1]. Использование конкретного диамина представляет определенный практический интерес, так как он является продуктом химической трансформации 2,4,6-тринитротолула (ТНТ, ТОЛ, тротил), а задача поиска путей использования демилитаризованного тротила или продуктов его химических превращений признано в РФ народно-хозяйственной проблемой.



В качестве исходного продукта были взяты фенолы и амины. На данный момент получена линейка из нескольких пигментов, которые в дальнейшем будут добавляться в полимочевинные смазки. Мировое производство и потребление пластичных смазок на протяжении последних лет в России составляет около 1 млн. т в год, т.е. приблизительно 3% от общего потребления смазочных материалов.

Предполагается, что данные пигменты должны улучшить трибологические свойства полимочевинных смазок.

Список литературы

[1] Бородкин В.Ф.. //Химия красителей. Москва; Химия, 1981. – С. 248.

Синтез в эмульсиях Пикеринга гибридных органо-неорганических сорбентов со свойствами искусственных рецепторов глюкозы

Гоглева О.А.[1], Полякова И.В.[2], Боровикова Л.Н.[2], Писарев О.А.[1,2]
[1]*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия*
[2] *Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: gglvlg@inbox.ru

При интенсивной терапии диабета наиболее перспективными представляются экстракорпоральные эфферентные методы лечения, которые позволяют осуществлять эффективную направленную коррекцию гомеостаза организма. Для разработки эфферентных методов коррекции уровня глюкозы в крови необходимо создание высокоселективных сорбционных материалов. В данной работе представлен метод получения гранулированных органо-неорганических молекулярно импринтированных полимеров (МИПов) со свойствами искусственных рецепторов. Реакция сополимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) на поверхности нанокомплекса Se/ПВП производилась в сложной эмульсии Пикеринга [1]. Молекулярный импринтинг осуществляется путем введения молекул глюкозы в сополимеризационную среду вместе с сомономерами. После окончания реакции молекулы темплата удаляются, при этом в поверхностном слое полимерной матрицы сохраняются импринт-сайты, комплементарные целевым молекулам по размеру, форме и точкам взаимодействий их функциональных групп с сомономерами. Таким образом, высокая селективность сорбции на МИПах может достигаться посредством специфичных взаимодействий целевой молекулы с импринт-сайтами. Также возможно введение в полимерную матрицу борат-лиганда в качестве аффинанта к глюкозе.

Для серии сорбентов были получены данные СЭМ и результаты исследования физико-химических свойств, которые свидетельствовали о структурных особенностях сорбентов, обусловливающих различные механизмы связывания глюкозы при равновесной сорбции. Молекулярно импринтированные образцы, в том числе и модифицированные борной кислотой, имели более энергетически равноценные сорбционные сайты. При оптимизации количества вводимых темплатов и аффинанта в гибридную матрицу наблюдалось возрастание вклада специфичного связывания в сорбцию глюкозы.

Работа осуществлялась при поддержке гранта РФФИ 15-03-07968.

Список литературы

[1] Полякова И.В., Осипенко А.А., Боровикова Л.Н. и др. Синтез и свойства полимерных и органо-неорганических амфифильных сорбентов, молекулярно импринтированных холестерином // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88(10): С.103–113.

Коллоидно-физические свойства сложноэфирных водных полиуретановых дисперсий

Голованова К.В., Шилова С.В.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: k.v.golovanova@gmail.com

Водно-дисперсионные полиуретаны представляют значительный научный и практический интерес, обусловленный комплексом присущих им ценных свойств и возможностью использования в качестве клеев, покрытий и пропитывающих составов. Не менее важным фактором развития данной тематики стала необходимость выполнения требований VOC (по содержанию летучих органических соединений в полимерной продукции) [1].

В качестве объектов исследования были синтезированы водные полиуретановые дисперсии (ВПД) на основе сложных полиэфиров (ПБА, П6БА, П6), ароматического диизоцианата – 2,4-толуилендиизоцианата(ТДИ), удлинителя макроцепи – 1,6-гександиола(ГД), ионогенного агента – 2,2-бис(гидроксиме-тил)пропионовой кислоты(ДМПК) и нейтрализующего карбоксильные группы диметилэтаноламина(ДМЭА).

Состав и коллоидно-физические свойства полученных дисперсий представлены в таблице 1.

Таблица 1. Коллоидно-физические свойства ВПД

Состав	Содержание жестких блоков, %	Доля сухого вещества, %	Вязкость, mPa×c	pH	Размер частиц, нм	Угол смачивания, θ Стекло*/ МДФ**/ ПВХ пленка***
П6БА+ТДИ+ГД +ДМПК+ДМЭА	23,8	50±3%	390	7,4	100±20	65,4 / 87,2 / 36,2
П6+ТДИ+ГД +ДМПК+ДМЭА	23,5	50±3%	294	7,4	90±20	63,6 / 75,9 / 54,9
ПБА+ТДИ+ГД +ДМПК+ДМЭА	24,6	50±3%	265	7,5	50±15	38,5 / 79,2 / 51,3

* ГОСТ ISO 9385-2013; ** ГОСТ Р53208-2008; *** ГОСТ 24944-81.

Кинетические характеристики ВПД зависят в большей степени от свойств поверхности контактирующих фаз и pH среды. Известно, что смещение значений pH в кислую область и увеличение размеров частиц >500 нм, снижает устойчивость анионактивных дисперсий [2]. Представленные в табл. 1 показатели характеризует полученные ВПД как устойчивые. На данный момент время жизни составов превышает 6 месяцев.

Список литературы

[1] Ульрих Майер-Вестус, Полиуретаны. Покрытия, клеи, герметики. - М.: Пэйнт-Медиа, 2009. – 400с.
[2] Levchenko N.I, Sukhorukova S.A., Travinskaya T.V. // Partnership of Polymers. Churchill College, Univ. of Cambridge. 1996. P. 195-200.

Влияние аргинина на агрегацию белка ядерного экспорта NEP вируса гриппа А

Головко А.О.[1], Королева О.Н.[1], Друца В.Л.[2]
[1] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2] *НИИ физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского, Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
E.mail: nastiagolovko@mail.ru

Белок ядерного экспорта NEP вируса гриппа А участвует в одном из важнейших процессов жизненного цикла вируса - экспорте вирусного генома из ядра в цитоплазму. Ранее нами была сконструирована бактериальная экспрессионная система для получения белка NEP в чистом виде. Однако оказалось, что он чрезвычайно склонен к агрегации. По данным литературы агрегация белков (особенно рекомбинантных) является весьма распространенным явлением. Для предотвращения этого явления использовали различные низкомолекулярные добавки. К числу наиболее эффективных следует отнести аргинин, который (как было показано на ряде белков различной природы) способствует разрушению агрегатов и предотвращению их образования без заметной денатурации самого белка [1].

В настоящей работе были предприняты исследования влияния аргинина на агрегацию белка NEP в растворе. Выделение белка, содержащего на С-конце His(6)-модуль (NEP-C-His(6)), осуществляли аффинной хроматографией на Ni-NTA-агарозе. Соли L-Arg (глутамат и фосфат) добавляли к растворам, содержащим белок, на различных этапах его выделения. Анализ растворов на наличие агрегатов осуществляли методом динамического рассеяния света (DLS). Оказалось, что наилучшие результаты достигаются в случае добавления аргинина на стадии элюирования белка с носителя. Показано, что оптимальными являются концентрации 50 мМ в случае глутамата аргинина и 100 мМ – в случае фосфата. При этом крупных агрегатов в конечных препаратах белка практически не обнаружено. Зафиксировано лишь незначительное количество олигомеров, не превышающих размером 100 нм. Таким образом, соли аргинина (50-100 мМ) могут быть использованы для стабилизации препаратов белка NEP при их длительном хранении и использовании в экспериментах *in vitro*.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ 15-32-20629 и 13-04-01504).

Список литературы

[1] Schneider C.P., Shukla D., Trout BL. // J Phys Chem. 2011. V. 115. P. 7447-7458.

Система для изучения взаимодействия белка ядерного экспорта NEP вируса гриппа А с матриксным белком M1 *in vitro*

Головко А.О.[1], Королева О.Н.[1], Друца В.Л.[2]
[1] *Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
[2] *НИИ физико-химической биологии им.А.Н.Белозерского, Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
E.mail: nastiagolovko@mail.ru

Вирус гриппа А относится к числу вирусов, репликация генома которых происходит в ядрах инфицированных клеток. Согласно современным представлениям, перенос вирусного РНП из ядра в цитоплазму происходит с участием белка ядерного экспорта NEP (14 кДа) и матриксного белка M1 (28 кДа). Предполагается существование прямых межмолекулярных контактов за счет М-домена белка M1 и С-концевого домена белка NEP, хотя убедительные доказательства взаимодействия указанных белков отсутствуют. В настоящей работе с целью изучения комплексообразования белков M1 и NEP была разработана система, предполагающая получение в чистом виде целевых белков путем их экспрессии в бактериальных клетках с последующей аффинной хроматографией.

Препарат белка ядерного экспорта с His(6)-модулем на С-конце (NEP-C-His(6)) был получен по описанной ранее методике с использованием хроматографии на Ni-агарозе. Для получения белка M1 в настоящей работе была сконструирована плазмида, позволяющая экспрессировать M1 в виде «слитого» белка (M1-Int-CBD-His(6)), содержащего на С-конце модули для двойной аффинной хроматографии: Int-CBD (интеин и хитин-связывающий домен) и His(6). После аффинной хроматографии последовательно на Ni-агарозе и хитиновом носителе и удаления модулей (интеин-катализируемый сплайсинг) белок M1 был получен в чистом виде и без дополнительных белковых довесков.

Стратегия, выбранная для получения комплексов белков M1 и NEP, предполагает использование аффинных носителей в двух вариантах: 1) белок NEP-C-His(6) иммобилизовали на колонке с Ni-агарозой и затем пропускали через колонку раствор белка M1; 2) белок M1-Int-CBD-His(6) иммобилизовали на колонке с хитин-содержащим носителем и затем пропускали через колонку раствор белка NEP-C-His(6). После промывания колонок от избытка пропускаемого белка носители обрабатывали реагентами для отщепления иммобилизованного белкового материала (0,3 М имидазол в первом случае и 0,1 М дитиотреитол – во втором). Первые данные свидетельствуют о перспективности такого подхода, однако проведение экспериментов осложняется склонностью обоих белков к агрегации, что на данном этапе требует оптимизации разрабатываемой методики.

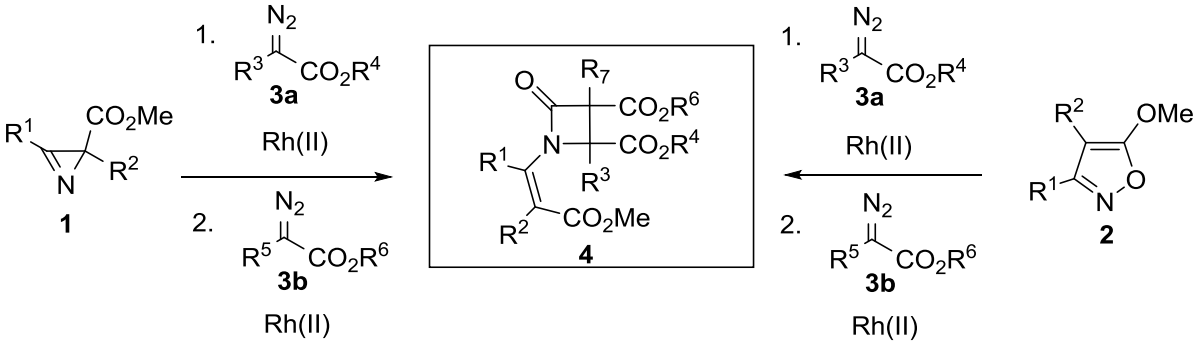
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-32-20629).

Реакционная последовательность «Rh(II)-катализируемое раскрытие азиринового/изоксазольного цикла–циклоприсоединение Штаудингера» в синтезе новых бета-лактамов

Голубев А.А., Сметанин И.А., Новиков М.С.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: argolubev97@yandex.ru

Азетидин-2-оны (бета-лактамы) – класс азотсодержащих гетероциклических соединений, имеющий большое значение для современной химии, биологии и медицины. Бета-лактамное кольцо является ключевым структурным фрагментом некоторых семейств антибиотиков, находящих применение в лечении широкого спектра инфекционных заболеваний. Синтез новых типов бета-лактамов представляется актуальной задачей в связи с необходимостью разработки более эффективных антибиотиков.

В настоящей работе впервые для формирования бета-лактамной структуры предложено использовать доступные соединения ряда азирина и изоксазола. Разработана удобная однореакторная методика синтеза *N*-алкенил-замещенных бета-лактамов **4**, основанная на использовании Rh(II)-катализируемых реакций азиринов **1** или изомерных им изоксазолов **2** с диазокарбонильными соединениями **3**. Суть процесса заключается в карбеноид-медиируемом раскрытии азирина/изоксазола в 2-азабута-1,3-диеновое производное и последующем (2+2)-циклоприсоединении к кетену, генерируемому из диазосоединения перегруппировкой Вольфа. Оптимизированы условия реакции и найдены эффективные катализаторы для каждой стадии каскадного процесса и типа диазосоединения. Метод позволяет получать лактамы **4** с выходами 40-70%. Структура полученных соединений подтверждена методом рентгеноструктурного анализа.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (16-33-00651, 16-03-00596).

Кинетическое исследование аренсульфонилирования D,L-серина

Горчакова А.Д., Кустова Т.П.
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
E-mail: annet.gorchackova@yandex.ru

В живой природе важную роль играют реакции ацильного переноса, в ходе которых аминокислоты превращаются в *N*-ацилпроизводные. Серин относится к важнейшим природным α-аминокислотам, для человека и животных он является заменимой аминокислотой.

Нами изучена кинетика сульфонилирования серина в среде водного 1,4-диоксана. В условиях кинетического опыта (pH = 6,5) реакционноспособной является анионная форма серина. Прямое определение константы скорости реакции с ее участием k_- невозможно, поэтому мы ставили серию из 10-15 кинетических опытов, варьируя начальную концентрацию серина, и находили $k_- = (tg\alpha \cdot C_{H^+})/K_a$, где $tg\alpha$ – угловой коэффициент зависимости наблюдаемой константы скорости реакции от текущей концентрации серина, K_a – константа равновесия цвиттерионной и анионной форм аминокислоты в водно-диоксановом растворителе (в литературе [1] имеются прецизионные данные по термодинамике диссоциации α-аминокислот в системе вода – 1,4-диоксан).

Таблица 1. Кинетические характеристики* аренсульфонилирования аминокислот 3-нитробензолсульфонилхлоридом в водном диоксане (ω(H_2O) = 40 мас.%, T = 298K).

Аминокислота	$k_- \cdot 10^{-3}$, л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$	Аминокислота	$k_- \cdot 10^{-3}$, л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$
D,L-α-Аланин	1,16	L-Изолейцин	1,86
D,L-Серин	1,15±0,18	D,L-Лейцин	1,43

* В таблице представлены данные из работы [2], полученная нами k_- выделена жирным шрифтом

Данные таблицы свидетельствуют о том, что по реакционной способности в сульфонилировании серин занимает промежуточное положение в ряду изученных ранее аминокислот [2].

Благодарим за финансовую поддержку нашей работы Министерство образования и науки РФ.

Список литературы

[1] Кинетика реакций ацильного переноса / Л.В. Курицын, Т.П. Кустова, А.И. Садовников, Н.В. Калинина, М.В. Клюев; Под ред. Л.В. Курицына. - Иваново: Иван. гос. ун-т, 2006. - 260с. : ил.

[2] Калинина Н.В., Кочетова Л.Б., Кустова Т.П. Аренсульфонилирование D,L-серина, L-пролина, L-треонина и D,L-метионина в системах вода –1,4-диоксан и вода – 2-пропанол // Известия Академии наук. Серия химическая. 2010, т. 59, № 5, с. 900-904.

Особенности сополимеризации метил- и 2-гидросиэтилметакрилата под действием систем на основе рутенакарборанов

Грушин П.Н., Гришин И.Д.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: pavel.gru@mail.ru

Развитие методологии контролируемой радикальной полимеризации (КРП) позволило существенно расширить возможности синтетической химии полимеров в плане получения новых материалов с уникальными свойствами. Достоинствами КРП являются возможность получения узкодисперсных полимеров с заданными значениями молекулярных масс, а также широкие перспективы для осуществления макромолекулярного дизайна за счет введения в сополимеризацию широкого круга мономеров с функциональными или полярными группами.

Целью данной работы стало исследование особенностей сополимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) метилметакрилата (ММА) в условиях контролируемой полимеризации с переносом атома (ATRP). Выбор указанных сомономеров обусловлен их различной полярностью, обуславливающей возможность получения материалов с новыми свойствами. Полимеризацию проводили под действии системы на основе 3-Cl-3,3,8-(κ^2-$Ph_2(CH_2)_n$PPh)-μ-(C_6H_4-*о*)-*клозо*-3,1,2-$C_2B_9H_{10}$ как катализатора, четыреххлористого углерода как инициатора и изопропиламина как активатора, ранее проявившей высокую эффективность в контролируемой полимеризации метакрилатов. Полимеризацию проводили в запаянных дегазированных ампулах при температуре 60°C и соотношении используемых реагентов [мономер]:[Ru]:[CCl_4]:[i$PrNH_2$] = 10000:1:50:40.

Проведенные эксперименты показали, что предложенная система может быть успешно использована для проведения статистической сополимеризации указанных мономеров. Процесс протекает с высокой скоростью до глубоких степеней превращения. Увеличение доли ГЭМА в мономерной смеси ведет к возрастанию общей скорости процесса.

Наблюдается линейное увеличение среднечисленной молекулярной массы с конверсией, при этом абсолютные значения хорошо согласуется с теоретически рассчитанными величинами. Кривые молекулярно-массового распределения являются унимодальными, однако коэффициент полидисперсности имеет значение на уровне 1.5-1.6. Проведенный анализ сополимеров методом времяпролетной МАЛДИ масс-спектрометрии и гель-проникающей хроматографии свидетельствует о композиционной однородности полимера и включения обоих сомономеров в его состав.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 17-03-00498).

Новые S-производные кариофилланового ряда

Гырдымова Ю.В., Судариков Д.В., Рубцова С.А., Кучин А.В.
Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
E-mail: gyrdymova-jw@chemi.komisc.ru

Кариофилленоксид – природный сесквитерпеноид, характерной особенностью которого являются многочисленные перегруппировки углеродного скелета [1, 2]. Данные о селективных синтезах на основе этого терпеноида, как и данные о его тиопроизводных, немногочисленны [3]. В связи с этим актуальной является задача по селективной функционализации терпеноида.

В представленной работе на основе кариофилленоксида **1** синтезирован 4,5-эпоксикариофилл-9-илметантиол **2** через стадию образования соответствующего тиоацетата (рис.1). S-алкилированием тиола **2** получены сульфиды **3** с выходами до 96 %.

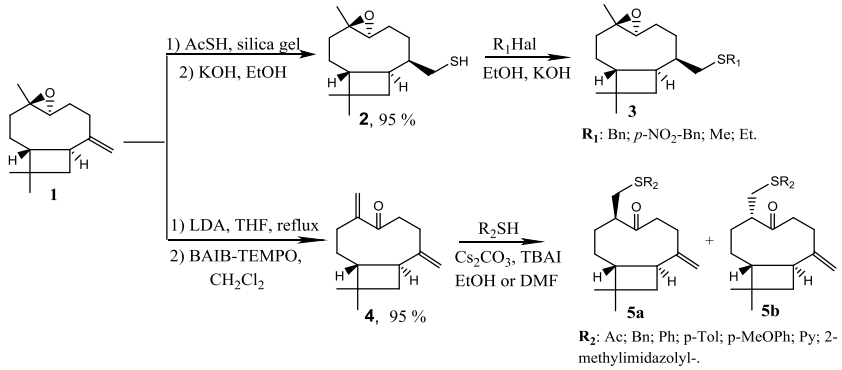


Рис. 1. Синтез тиопроизводных.

Также эпоксид **1** был изомеризован до бетуленона **4** [4, 5]. Присоединением тиолов к кетону **4** получены сульфиды **5a,b** с ароматическими и гетероциклическими фрагментами в виде смесей диастереомеров с выходами до 69 % и *de* до 63 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-01064).

Список литературы

[1] Saiz-Urra L., Racero J.C., Macias-Sanchez A.J., Hernandez-Galan R., Hanson J.R., Perez-Gonzalez M., Collado I.G. // J. Agric. Food Chem. 2009. № 57. С. 2420
[2] Гырдымова Ю.В., Изместьев Е.С., Рубцова С.А., Кучин А.В. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2016. № 5. С. 1238.
[3] Cheng Xu, Harzdorf N., Khaing Z., Kang D., Camelio A.M., Shaw T., Schmidt C. E. and Siegel D. // Org. Biomol. Chem., 2012. 10. P. 383.
[4] Vogt U., Eggert U., Slawin A.M.Z., Williams D.J., Hoffmann H.M.R. // Angew. Chem. Int. Ed. ngl.. 1990. № 12. S. 29.
[5] De Mico A., Margarita R., Parlanti L., Vescovi A., Piancatelli G. // J. Org. Chem.. 1997. № 62. P. 6974.

Кросс-сочетание аминов при катализе наночастицами никеля, нанесенными на активированный уголь

Панов А.О., Давыдова Т.М., Плетнева М.Ю.
Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия
E-mail: davydovatanya1995@yandex.ru

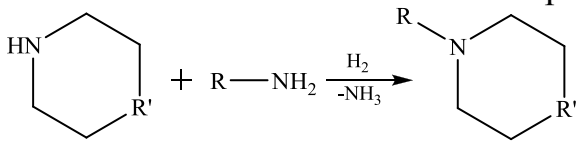
Амины являются промежуточными продуктами в производстве красителей, пестицидов, полимеров, ингибиторов коррозии, поверхностно-активных веществ, флотореагентов, абсорбентов, лекарственных средств, ускорителей вулканизации, антиоксидантов и других важных продуктов.

Одним из методов получения вторичных и третичных аминов являются реакции диспропорционирования и кросс-сочетания. Большая часть реакций кросс-сочетания представляет собой катализируемое комплексами переходных металлов взаимодействие нуклеофильных борорганических кислот с электрофильными алкил(арил)галогенидами, т.е. происходит образование связи C-C [1].

Данная работа направлена на изучение реакции кросс-сочетания между аминами – создание связи C-N, в присутствии нанесенного никелевого катализатора для получения нессиметричных аминов, которые представляют собой важные продукты для фармакологии.

Нами было сделано предположение, что применение нанесенных на твердый носитель наночастиц легкодоступных металлов, например никеля, позволит значительно удешевить известные способы катализа реакции кросс-сочетания аминов.

С целью получения несимметричных третичных аминов нами были осуществлены реакции кросс-сочетания между первичными и вторичными аминами в присутствии нанесенного никелевого катализатора по схеме:



где R - $_1$-C_8H_{17}, $C_6H_5CH_2$, $_{цикло}$-C_6H_{11};
R' - -O-, -CH_2-.

Таким образом, установлено, что реакция кросс-сочетания аминов при катализе наночастицами никеля, нанесенными на активированный уголь в реакторе вытеснения в газовой фазе или в системе газ-жидкость-твердый катализатор протекает при атмосферном давлении водорода при оптимальной температуре 160-190 ºС с образованием несимметричных третичных аминов.

Список литературы

[1] Cornella, J. Practical Ni-Catalyzed Aryl–Alkyl Cross-Coupling of Secondary Redox-Active Esters / J. Cornella, J. T. Edwards, T. Qin, S. Kawamura, J. Wang, C. Pan, R. Gianatassio, M. Schmidt, M. D. Eastgate, P. S. Baran // J. Am. Chem. Soc. 2016. Vol. 138, № 7. P. 2174-2177.

Реакция электрофильных соединений с алкалоидом берберином

Загребаев А.Д., Демёхин О.Д., Федик Н.С.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: qv1psdc@mail.ru, oleg-dem@bk.ru

Существует множество соединений, обладающих способностью лечения раковых заболеваний, применяемых совместно с химиотерапией. Однако многие препараты не показывают достаточную активность. В связи с этим перед химиками встает вопрос о новом дизайне препаратов. В данной работе в качестве перспективного лекарственного препарата рассматривается берберин – алкалоид природного происхождения, обладающий широким спектром биологической активности. На данный момент существует большое число научных публикаций, раскрывающий потенциал этого соединения при лечении разных заболеваний, например, раковые опухоли, болезнь Альцгеймера, бактериальные инфекции и др.

Созданная нами новая методика синтеза 13-замещенных берберинов предполагает противораковую активность посредством связывания с G-квадруплексами.

В рамках темы нами были получены 4 представителя 13-нитроарил-7,8-дигидроберберина **2a-d**, потенциально обладающие достаточной степенью сродства с G-квадруплексами. Образуя комплексы с ними, эти производные берберина способны блокировать бесконтрольное деление недоброкачественных клеток, что в конечном итоге приводит к программированной гибели.

На первой стадии мы переводили катионную форму берберина **1** в менее устойчивую дигидроформу **2** путем восстановления в растворе ксилола-пиридина боргидридом. Продукт взаимодействия хроматографировали на колонке (SiO_2, элюент: $CHCl_3$). На второй стадии мы вводили продукт восстановления в реакцию с хлорнитроарилами в чистом ксилоле. Продукт реакции хроматографировали на колонке (SiO_2, элюент – смесь спирт : $CHCl_3$ 10:1). Затем делали перекристаллизацию из спирта.

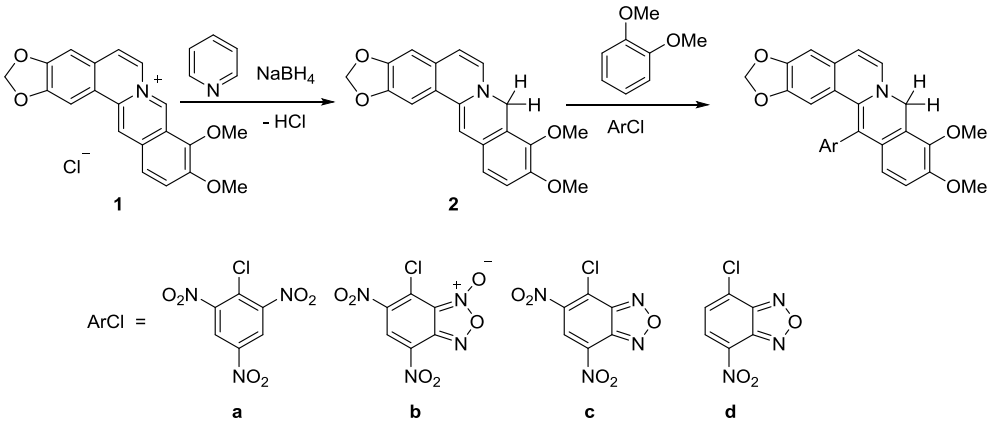


Рис. 1. Получение нитроарильных производных.

Новый класс биоактивных соединений на основе природного алкалоида берберина

Загребаев А.Д., Демёхин О.Д., Федик Н.С.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: qv1psdc@mail.ru, oleg-dem@bk.ru

В рамках разработки новых соединений, обладающих противораковой биологической активностью, мы разработали методику получения производных берберина с метилен активными соединениями.

Для этого типа производных удачным оказалось использование ацетонильного производного берберина **3**, получаемого с помощью кипячения берберина **1** в щелочном ацетоновом растворе. Дальнейшая модификация продукта проводилась путем введения во взаимодействие с этоксиметиленовым соединением **a-b**, которое образуется при кипячении метиленактивированного соединения в среде триэтилортоформиата с толуолсульфокислотой в качестве катализатора (рис. 1).

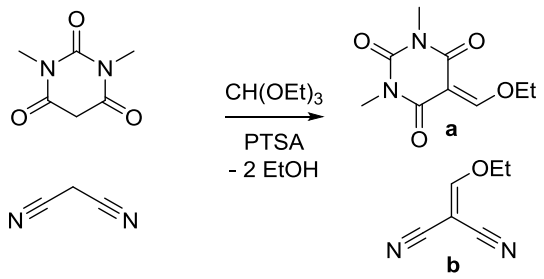


Рис. 1. Получение этоксиметиленовых соединений.

Соединение **3** переносили в среду пиридина и добавляли этоксипроизводное **a-b** (рис. 2). Продукт **4a-b** упаривался от пиридина, и после чего производили очистку с помощью колоночной хроматографии (SiO_2, элюент: этилацетат). Затем производное **4a-b** упаривалось от элюента.

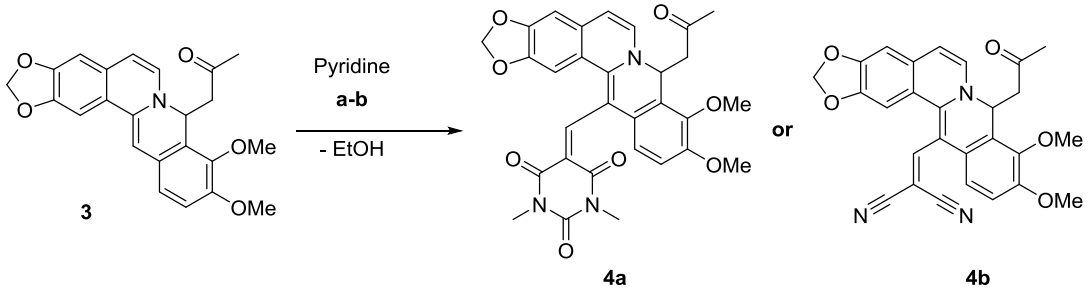


Рис. 2. Получение этоксиметиленовых производных берберина.

Нами были проведены расчеты с помощью базы g4ldb. На их основе были сделаны выводы о том, что все соединения достаточно хорошо связываются с G-квадруплексами, а, следовательно, об их противораковой активности.

Новый подход в прямой С-Н функционализации [1,2,4]триазоло-[1,5-a]пиримидинов

Демина Н.С.[1], Распутин Н.А.[2], Русинов Г.Л.[1,2], Чарушин В.Н.[1,2]
[1] *Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*
[2] *Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Российской Академии Наук, Екатеринбург, Россия*
E-mail: hoshiki@mail.ru

[1,2,4]Триазоло[1,5-a]пиримидины (ТП) являются структурными изомерами природных пуринов и представляют собой важный класс азот-содержащих гетероциклов, проявляющих широкий спектр биологических активностей, например антибактериальные свойства [1].

В литературе встречаются лишь несколько примеров прямой функционализации ТП путём нуклеофильного ароматического замещения водорода (S_N^H) [3,4], тогда как такой подход позволяет получать ТП с большим кругом разнообразных заместителей.

Нами было предложено проводить функционализацию электрон-дефицитного цикла ТП с помощью таких сильных нуклеофилов как реактивы Гриньяра (рис.1). Селективности первого присоединения удалось достичь при использовании в качестве субстрата 6-бромо-ТП и проведении реакции при низких температурах. После ароматизации 7-замещённые-ТП подвергались вторичному взаимодействию с реактивами Гриньяра и последующему окислению образующихся в ходе реакции *N*-магниевых солей элементарным кислородом.

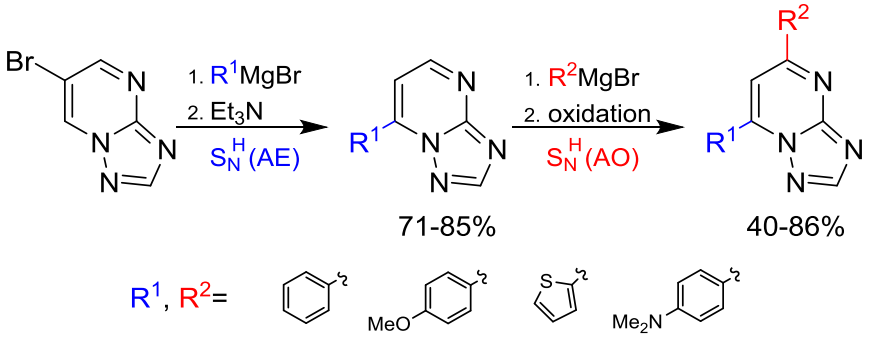


Рис. 1. Последовательное присоединение реактивов Гриньяра к ТП ядру.

Таким образом, разработанный метод позволяет получать ТП с различными комбинациями заместителей по положениям С5 и С7 ТП ядра с хорошими выходами.

Список литературы

[1] Girasolo M.A., Canfora L., Sabatino P., Schillaci D., Foresti E., Rubino S., Ruisi G., Stocco G. // J. Inorg. Biochem. 2012. V.106. P. 156–163.
[2] Bartashevich E.V., Plekhanov P.V., Rusinov G.L., Potemkin V.A., Belik A.V., Chupakhin O.N. // Russ. Chem. Bull. 1999. V. 48. P. 1553–1557.
[3] Makisumi Y. // Chem. Pharm. Bull. (Tokyo). 1961. V. 9. P. 808–814.

Синтез метилпроизводных 5-(1”,3”,4”-оксадиазолил-2”)-2,2’-битиофенов

Долибожко Н.В., Мешковая В.В., Юдашкин А.В.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
E-mail: ayudashkin@mail.ru

Полициклические цепочечные арены на основе 1,3,4-оксадиазола являются известным классом высокоэффективных люминофоров и лазерных красителей, обладающих (в некоторых случаях) растворимостью ниже УФ-диапазона. Введение алициклических заместителей в структуру производных 1,3,4-оксадиазола может привести не только к смещению $\lambda_{эм}$, но и повышению растворимости [1, 2].

Синтез 5-(1”,3”,4”-оксадиазолил-2”)-2,2’-битиофена (**3**) и 5’-метилпроизводного (**4**) проведен конденсацией гидразидов 5’-метил- (**1**) и 5-(2,2’-битиофен)карбоновых кислот (**2**) с ортомуравьиным эфиром (направление А) (рис. 1). Ацилированием гидразидов **1** и **2** соответствующими хлорангидридами толуиловых кислот с последующей дегидратацией в условиях реакции Робинсона-Габриэля синтезированы оксадиазолы (направление В) (рис 1).

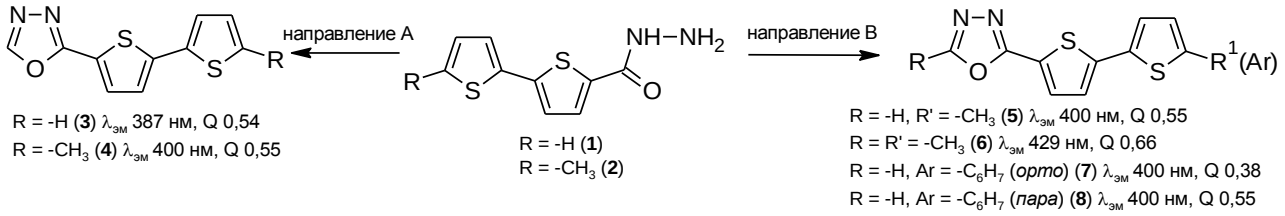


Рис. 1. Схема синтеза.

Отмечено, что введение метильной группы вдоль длинной цепи молекулы приводит к смещению длинноволновой полосы флуоресценции и повышению квантового выхода в случае соединения (**6**) в 1,2 раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-43-02565.

Список литературы

[1] Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. // Органические люминофоры. 1984. М.: Химия. 336 С.
[2] Herbivo C., Comel A., Kirsch G., Raposo M. M. M. // Tetrahedron. 2009. V. 65. P. 2079-2086.

Кинетические аспекты синтеза селективных в ряду липидов анионитов с аминогруппами различного строения

Дорская Е.В.[1], Пестов С.М.[2], Лейкин Ю.А.[1]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
[2]*Московский технологический университет, Москва, Россия*
E-mail: edrhtu@mail.ru, pestov@mirea.ru, leykinya@mail.ru

Для современных медицинских технологий экстракорпоральной коррекции липидного спектра с преимущественным извлечением из крови, плазмы и лимфы атерогенных липидов низкой (ЛПНП) и особо низкой плотности (ЛПОНП) разработана хорошая плазмосорбционная аппаратура с многоуровневой защитой пациента, в то время как ассортимент и достигнутые сорбционные показатели плазмосорбентов оставляют желать лучшего.

В настоящей работе сделаны попытки достигнуть максимально возможной концентрации вводимых ионогенных групп в матрице анионитов, селективных к сумме атерогенных липидов плазмы, за счет регулирования условий проведения реакций полимераналогичных превращений (ПАП) при аминировании аминами различного химического строения трехмерных сополимеров с хлорметильными и эпоксидными активными группами, оценена эффективность извлечения атерогенных липидов рядом анионитов.

На примере реакций аминирования хлорметильных и эпоксигрупп в структуре трехмерных сополимеров показана адекватность двухэкспоненциальной кинетической модели ПАП с учетом эффекта ближайших соседей по схеме триад. Сделана попытка формально описать процессы ПАП с использованием зависимостей константы кажущегося равновесия ($\ln K_T^*$) от обратной температуры для всего исследованного температурного интервала.

Для реакций аминирования трехмерных хлорметилированных сополимеров общая кривая по большей части может быть представлена суперпозицией двух линейных зависимостей $\ln K_T^*$= A+B*1/T. Первая из них (восходящая) для интервала температур 20-50 ^oC соответствует интенсифицирующейся с температурой реакции аминирования, вторая (нисходящая) может отражать побочные реакции деструкции, связанные с расходом хлорметильных групп без образования аммониевых групп, или реакции химической и температурной деструкции уже образовавшихся аммонийных групп. Подобные реакции особенно характерны в интервале более 50 ^oC для триалкиламмониевых групп в ОН-форме. Область оптимальных температур определяется вблизи точки пересечения восходящей и нисходящей линии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI58015X0004.

Фармацевтические сокристаллы противотуберкулезного препарата

Дрозд К.В., Манин А.Н.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
E-mail: ksdrozd@yandex.ru

На протяжении уже нескольких десятков лет для лечения туберкулеза используют стандартный набор препаратов первого ряда (изониазид, рифампицин), как наиболее эффективных, прием которых приводит к появлению у большинства больных лекарственно-устойчивой формы туберкулеза. Поэтому, сегодня все чаще для лечения используют препараты второго ряда (резервные). Однако в этом случае курс лечения будет составлять более 2-х лет, а большинство резервных препаратов токсичны и вызывают сильные побочные эффекты. Одной из причин, приводящих к побочным эффектам, является низкая растворимость лекарственных соединений, поэтому, важной задачей на данный момент остается поиск путей повышения растворимости. Одним из таких подходов является получение сокристаллов активных фармацевтических ингредиентов. Кроме возможного повышения растворимости, сокристаллизация может привести к улучшению термодинамической стабильности продукта, существенно разнообразить продажную линейку лекарственного соединения, улучшить фармакодинамические и фармакокинетические характеристики соединения.

Объектом нашего исследования была выбрана 4-аминосалициловая кислота – противотуберкулезный препарат второго ряда, склонный к разложению с образованием токсичного для человеческого организма 3-аминофенола. Цель нашей работы заключалась в поиске новых сокристаллов пара-аминосалициловой кислоты, описание их с использованием широкого спектра экспериментальных методов (дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический и рентгеноструктурный анализ поли- и монокристаллов), а также исследование процессов растворения и стабильности в растворах.

В результате были получены 2 новых сокристалла 4-аминосалициловой кислоты, изучены термохимические свойства и растворимость. Доказано, что сокристаллизация приводит не только к повышению растворимости 4-аминосалициловой кислоты в несколько раз, но и повышает ее стабильность от химического разложения.

Работа выполнена при поддержке РНФ No14-13-00640. Благодарим «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований за помощь в проведении рентгеноструктурных и ТГ экспериментов.

Гомо- и сополимеризация метакриловой кислоты со стиролом в условиях обратимой передачи цепи

Дукова С.В., Зайцев С.Д., Зотова О.С., Куликов Е.Е., Лудин Д.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: kurakina_svetlan@mail.ru

Контролируемый синтез полимеров с заданной молекулярной массой, низким параметром полидисперсности, а также сополимеров с определенным строением цепи является приоритетным направлением в современной химии полимеров.

В этой работе мы исследовали гомо- и сополимеризацию метакриловой кислоты и стирола по механизму обратимой передачи цепи. Было обнаружено, что гомополимеризация метакриловой кислоты и стирола протекала в контролируемом режиме, на что указывают узкое молекулярно-массовое распределение, отсутствие гель-эффекта и линейное увеличение средней молекулярной массы с конверсией. Затем была проведена полимеризация метакриловой кислоты и стирола в присутствии полимерных агентов обратимой передачи цепи (полистирола и полиметакриловой кислоты). Было установлено, что параметр полидисперсности гомополимеров, полученных в присутствии ПМАК и ПСт в качестве полимерных ОПЦ-агентов, меньше, чем у гомополимеров, полученных в присутствии низкомолекулярного ОПЦ-агента, следовательно, использование полиОПЦ более выгодно с точки зрения молекулярно-массовых характеристик. На следующем этапе была проведена сополимеризация МАК ($f_{МАК}$ составила 0.15, 0.3 и 0.5 соответственно) со стиролом в массе в присутствии ЦПДТ в качестве ОПЦ-агента. На всем интервале конверсий наблюдалось отсутствие гель-эффекта, узкое молекулярно-массовое распределение полученных полимеров, линейное увеличение средней молекулярной массы с конверсией.

Кроме того была проведена сополимеризация МАК ($f_{МАК}$ = 0.3) со стиролом в присутствии двух ОПЦ - агентов: бензилдитиобензоата (БТБ) и 2-циано-2-пропилдодецил тритиокарбоната (ЦПДТ) до глубокой конверсии (≈ 98%), а также «обычная» радикальная сополимеризация в присутствии передатчика цепи додецилмеркаптана (ДДМ). Из синтезированных сополимеров приготовили плёнки, физико - механические свойства которых изучались на разрывной машине. Оказалось, что сополимеры, полученные в присутствии ОПЦ - агентов обладают существенно лучшими физико - механическими показателями по сравнению с сополимером, полученным классической радикальной полимеризацией.

Полученные в работе полимеры представляют значительный интерес ввиду своей способности к самоорганизации на наноуровне.

Синтез лактида из этилового эфира молочной кислоты в присутствии соединений редкоземельных металлов

Егиазарян Т.А.
Нижегородский государственный педагогический университет им. К. Минина, Нижний Новгород, Россия
E-mail: tatka-still@bk.ru

Известны эффективные методики синтеза циклического димера L-молочной кислоты из алкиллактатов с дальнейшей деполимеризацией полученных олигоэфиров. Согласно литературным данным, наилучшие результаты по выходу лактида были достигнуты с применением этиллактата. Однако такой метод получения предполагает использование токсичных катализаторов на основе тяжелых металлов, таких как олово или свинец. Мы же предлагаем применить в качестве катализаторов соединения редкоземельных элементов, которые обладают меньшей токсичностью.

Существуют способы получения этиллактата с использованием катионообменных смол [1, 2]. В качестве ионообменной смолы мы применили Purolite C100 MBH. Была достигнута наибольшая конверсия молочной кислоты при его использовании.

Так как при дальнейшей дистилляции реакционной смеси выход целевого продукта, собранного при 150-160 °C, не превышает 31 %, а дистилляция при температуре выше 160 °C приводит к олигомеризации компонентов в кубе, мы решили подвергнуть олигомеризации в присутствии оксидов иттрия, празеодима, а также хлорида церия кубовый остаток, имеющий температуру кипения выше 150 °C, содержащий этиллактат в смеси с олигоэфирами и непрореагировавшими моно- и олигомолочными кислотами. Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Олигомеризация кубового остатка этерификации молочной кислоты и термодеструкция смеси олигоэфиров.

№ опыта	Катализатор [a]	DP_n	Выход олигомера, %	ω(I), %	ω(II), %	Выход лактида, %
1	-	6.5	68	36	62	27
2	Y_2O_3	6.3	80	83	14	55
3	Pr_2O_3	8.0	70	83	12	64
4	$CeCl_3 \cdot 7H_2O$	7.3	83	87	2	84

[a] 0.8 моль % для оксидов иттрия и празеодима; 1.6 моль % для хлорида церия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 4.70.2014).

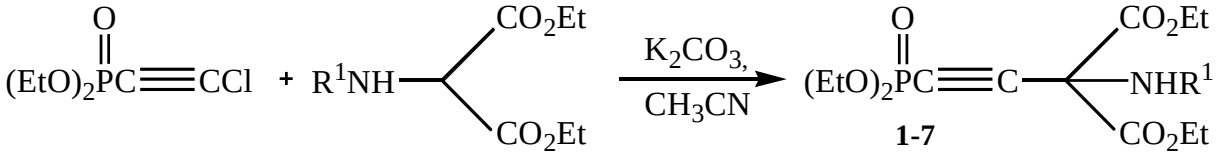
Список литературы

[1] Delgado P., Sanz M.T., Beltrarn S. // Chem. Eng. Journal. 2007, 126, 111.
[2] Pereira C.S.M., Pinho S.P., Silva V.M.T.M., Rodrigues A.E. // Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47, 1453.

Влияние основности аминомалонатов на закономерность образования этинфосфонатов

Егорова А.В., Дмитриев А.В., Викторов Н.Б., Догадина А.В.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра органической химии
E-mail: diekerze54@gmail.com

Нами систематически была исследована реакция хлорацетиленфосфонатов с 2-арилдиэтиламиномалонатами и установлено, что взаимодействие протекает как хемоселективное нуклеофильное замещение атома хлора с образованием соответствующих этинфосфонатов:



R^1 = Ph(**1**), *p*-Tol(**2**), *o*-Tol(**3**), *m*-Tol(**4**), *p*-MeOPh(**5**), *p*-BrPh(**6**), *p*-FPh(**7**)

Введение в эту реакцию аминодиэтилмалонатов, обладающих более основной группой NH-, привело к нарушению хемоселективности реакции. В качестве объектов исследования были взяты 2-циклогексиламинодиэтилмалонат (8) и 2-бензиламинодиэтилмалонат (9), в которых имеются два нуклеофильных центра: малонатный углерод и атом азота аминной группы.

Таблица 1. Расчетные значения pKa аминомалонатов.

	Соединение	pKa (C)	pKa (N)
1	$(EtO_2C)_2CH\text{-}NH\text{-}Ph$	16,82	11,09
5	$(EtO_2C)_2CH\text{-}NH\text{-}Ph(OCH_3)$	15,90	11,50
8	$(EtO_2C)_2CH\text{-}NH\text{-}C_6H_{11}$	14,86	3,23
9	$(EtO_2C)_2CH\text{-}NH\text{-}CH_2Ph$	15,89	1,96

В спектрах ЯМР ^{31}P малонатов (9) и (8) наблюдается большой набор сигналов в области ~ 19÷22 м.д., что соответствует образованию соединений с метиленовой группой у фосфорной группы, и связано с атакой по второму ацетиленовому атому обоих нуклеофильных центров аминомалонатов, с дальнейшим присоединением второй молекулы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N16-03-00474).

Синтез 5-замещенных (7-оксо-7*H*-тиазоло[3,2-a]пиримидин-3-ил)фосфонатов

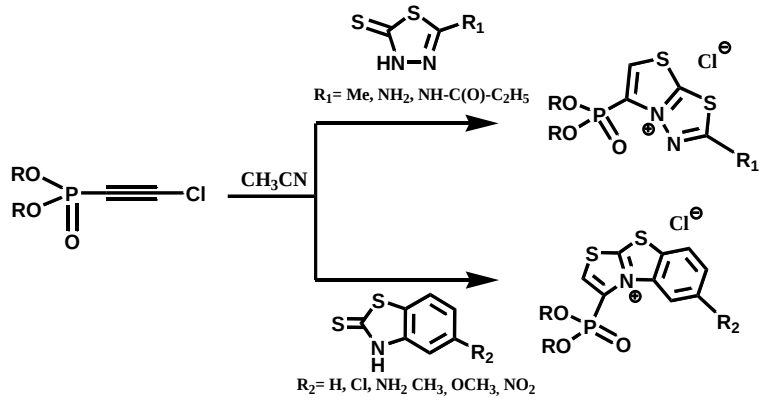
Маркова Е.В.[1], Егоров Д.М.[1], Свинцицкая Н.И.[1], Эрхитуева Е.Б.[1,2], Догадина А.В.[1]

[1]*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра органической химии, Санкт Петербург, Россия*

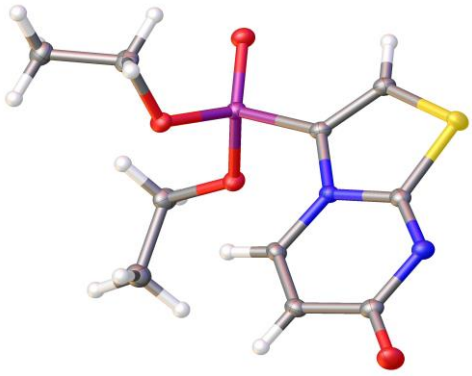
[2]*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии, Санкт Петербург, Россия*

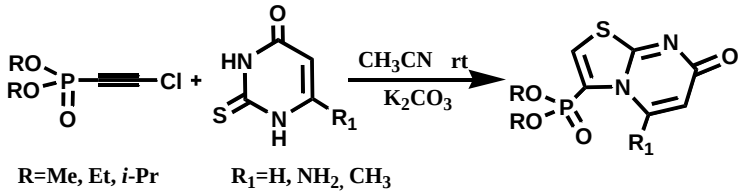
e-mail: diavoly@mail.ru

Ранее были установлено, что реакции хлорацетиленфосфонатов с такими α-аминотионами как 5-замещенные 1,3,4-тиадиазол-2-тионы и замещенные бензотиазол-2-тионы в апротонном полярном растворителе протекает регио- и хемоселективно с образованием солей бициклической структуры.



В дальнейшем нами было исследовано взаимодействие хлорацетиленфосфоната с 6-замещенными 2-тиоурацилами. В среде безводного ацетонитрила реакция протекает хемоселективно с образованием ранее не описанных 5-замещенных (7-оксо-7*H*-тиазоло[3,2-a]пиримидин-3-ил)фосфонатов с высокими выходами 76-88%.



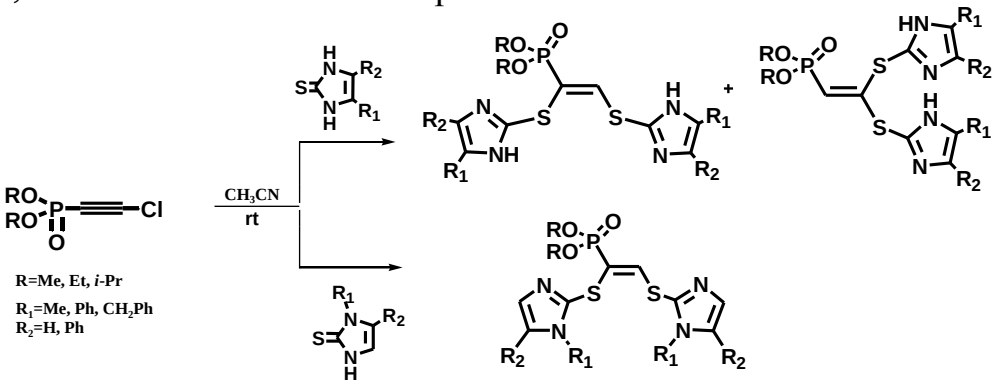


Строение полученных соединений установлено по данным ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P, масс-спектрометрии высокого разрешения. Однозначно структура полученных соединений подтверждена результатами рентгеноструктурного анализа.

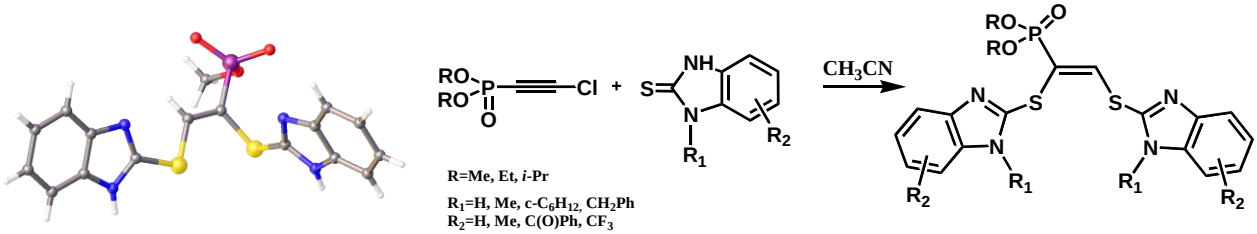
Взаимодействие хлорацетиленфосфоната с замещенными бензимидазол-2-тионами

Карцев Д.Д., Егоров Д.М., Питерская Ю.Л., Догадина А.В.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
e-mail: diavoly@mail.ru

Ранее нами были проведены исследования взаимодействия замещенных имидазол-2-тионов с хлорацетиленфосфонатами[1], в условиях безводного ацетонитрила при комнатной температуре за 6-10 часов реакции протекали с образованием соответствующих алкенфосфонатов. В случае N-замещенных имидазол-2-тионов образовывались только продукты вицинального строения, в отличии при исследовании реакции N-незамещенных имидазол-2-тионов происходило нарушение региоселективности, что приводило к образованию как вицинальных, так и геминальных изомеров.



В продолжении данных исследований было изучено взаимодействие хлорацетиленфосфоната с замещенными бензимидазол-2-тионами. В аналогичных условиях полностью реакция протекала только с незамещенным бензимидазол-2-тионом, в случае его замещенных производных полного взаимодействия удавалась добиться лишь в условиях кипячения в течении 6-10 часов.



Строение полученных соединений установлено по данным современных физико-химических методов анализа.

Список литературы

[1] Егоров Д.М., Питерская Ю.Л., Догадина А.В.. Взаимодействие хлорэтинфосфонатов с 1-метил-3Н-имидазол-2-тионом. ЖОХ – 2015. – Т. 85, Вып. 2. – С. 333-335; Егоров Д.М., Питерская Ю.Л., Миронов В.Ф., Догадина А.В. Реакция хлорэтинфосфонатов с 4,5- замещенными 1Н-имидазол-2-тионами. ЖОХ – 2015. – Т. 85, Вып. 9. – С. 1564-1566.

Циклометаллированные комплексы иридия(III) с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами

Еремина А.А., Кинжалов М.А.
Санкт-Петербургский Государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: lika.romano@gmail.com

Комплексы переходных металлов с ациклическими диаминокарбеновыми (ADC) лигандами являются перспективными катализаторами в промышленно важных органических процессах. Комплексы Pd-ADC и Pt-ADC хорошо известны [1], в то время как ADC-комплексы иридия остаются малоизученными [2].

В работе изучено металлопромотируемое нуклеофильное присоединение аммиака к изоцианидным лигандам в комплексах иридия(III). Реакция протекает при 25–50°C в метаноле в течение 4 дней и приводит к последовательному образованию циклометаллированных ADC-комплексов Ir: *моно*-ADC- (**2**), *бис*-ADC- (**3**) и смешанный с ADC- и цианидным лигандами (**4**).

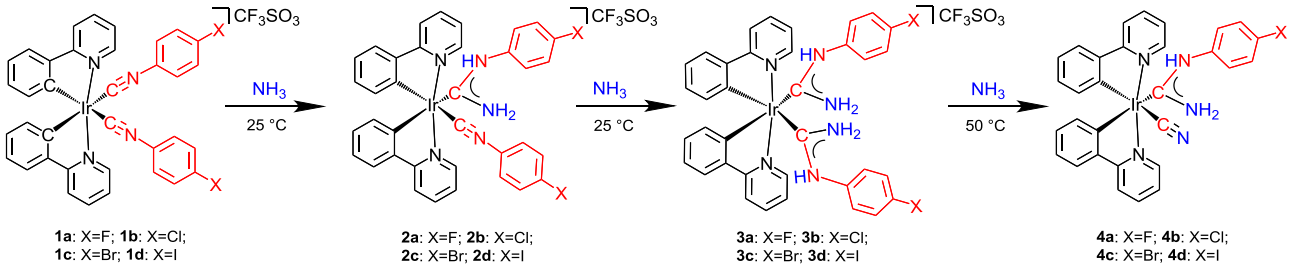


Рис. 1. Схема синтеза ADC-комплексов иридия(III).

Соединения **2a–d** – **4a–d** получены с выходом 75–87% и охарактеризованы с помощью элементного анализа (CHN), ЭСМС, ИК спектроскопии и спектроскопии ЯМР на ядрах ^{1}H и ^{13}C. Структуры комплексов **2b**, **3b**, **4c**, **4d** подтверждены методом РСА. Авторы благодарят научные фонды за поддержку исследования (гранты РФФИ 16-33-60123 мол_а_дк и Президента Российской Федерации МК-7425.2016.3). Исследование проведено с использованием оборудования РЦ СПбГУ (МРМИ, РДМИ, МАСВ).

Список литературы

[1] Boyarskiy et al, *Chem. Rev.*, **2015**, 2698–2779.
[2] Bernie at al, *Organometallics*, **2014**, 33, 2219−2229.

Аэросил и гидроксиапатит как наполнители в радикальной полимеризации метилметакрилата

Жиганшина Э.Р.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: zhiganshinae@mail.ru

В настоящее время полимерные композиционные материалы используются практически во всех отраслях народного хозяйства, благодаря тому, что сочетают в себе свойства входящих в их состав компонентов. Перспективным методом получения полимерных композитов является полимеризационное наполнение, при котором полимер синтезируется из мономера в присутствии частиц наполнителя.

Аэросил и гидроксиапатит – минеральные наполнители для полимерных композиций, которые широко применяются в медицине. Оба наполнителя имеют в своем составе ОН-группы, за счет которых они взаимодействуют с полимерной матрицей посредством образования водородных связей. Подобное взаимодействие приводит к усилению и улучшению механических свойств полученного материала.

Гравиметрическим методом изучена полимеризация метилметакрилата в присутствии 0.5 - 2.0 мол. % аэросила. Инициатор - динитрил азоизомасляной кислоты, а также динитрил азоизомасляной кислоты в сочетании с три-*н*-бутилбором и 2,5-дитрет-бутил-*п*-бензохиноном. Введение аэросила в полимеризацию метилметакрилата способствует смещению гель-эффекта в сторону больших конверсий. Эффект усиливается с увеличением концентрации аэросила. Использование три-*н*-бутилбора и три-*н*-бутилбора совместно с 2,5-дитрет-бутил-*п*-бензохиноном снижает скорость полимеризации. Методом ИК-спектроскопии показано, что во всех случаях в результате полимеризационного наполнения происходит химическая прививка полиметилметакрилата на поверхность наполнителя, механизм которой зависит от состава инициирующей системы. Кроме того, введение аэросила способствует увеличению доли синдиотактического полимера.

Изученные модельные системы были положены в основу создания полимерных композитов, содержащих 10 масс.% аэросила и 30 масс.% гидроксиапатита. Методом ИК-спектроскопии установлен факт прививки полимера на поверхность наполнителя. Исследованы физико-химические свойства полученных композитов.

Модификация пленок на основе хитозана диальдегидами крахмала и целлюлозы

Журавлева В.А., Коннова Е.А., Чернышова Е.Б., Тужиков О.И.
Волгоградский государственный технический университет
Волгоград, Россия
cherekaterina18@gmail.com

Полимераналогичные превращения хитозана на протяжении нескольких десятков лет вызывают большой интерес. На данный момент известен широкий спектр модифицирующих агентов, отличающихся по своим свойствам и действию на хитозан. Использование в качестве модификаторов хитозана окисленных природных полимеров, таких как крахмал и целлюлоза, продиктовано, прежде всего, их низкой токсичностью по сравнению с низкомолекулярными альдегидами [1].

Работа посвящена изучению влияния структуры полисахаридных альдегидов на свойства материалов на основе хитозана. В качестве объектов исследования использовались пленки хитозана (СД=82%, М=200кДа), полученные из 2%-ного раствора в 2%-ной уксусной кислоте и пластифицированные 1,5% ПЭГ-600. Диальдегиды крахмала (ДАК) и целлюлозы (ДАЦ) получали по методике [2] и [3]. ИК-спектральные исследования исходных и модифицированных пленок хитозана проводились на ИК-спектрометре «SPECORD M82». Прочностные характеристики пленок, определены на разрывной машине ZwickiLine «5kN zwicki» при скорости растяжения 1 мм/мин. Исследования гидрофильно-гидрофобных свойств проводились путем определения сорбции влаги поверхностью пленок в эксикаторах с влажностью 0 % (над P_2O_5) и 98 % (над K_2SO_4), а также путем определения краевого угла смачивания на приборе фирмы «DataPhysics».

ИК-спектральными исследованиями полученных пленок хитозана показано, что модификация диальдегидами проходит в результате реакции NH_2-групп хитозана с –С=О группами диальдегида с образованием оснований Шиффа, подтверждающейся изменениями спектров в области 1590-1600 $см^{-1}$ (свободные аминогруппы), и 1650-1750 $см^{-1}$ (образование иминогрупп).

Проведенные исследования влияния ДАК и ДАЦ на хитозановые пленки показали увеличение прочностных характеристик по сравнению с немодифицированными пленками в 1,5-2 раза при изменении уровня гидрофобности полученных материалов. Сравнительный анализ показал, что пленки, модифицированные диальдегидом крахмала, обладают более высокими физико-механическими характеристиками. При этом ДАК можно использовать для повышения гидрофобности, тогда как ДАЦ – для ее снижения.

Список литературы

[1] Kamoun A. // Journal of Advanced Research, 2016. № 7. P. 69-77
[2] Levine, S. // Journal of polymer science, 1959. V. XXXV. P. 31-42.
[3] Kim, U.-J. // Carbohydrate Polymers, 2004. Vol. 56, № 1. P. 7–10.

Анализ таутомерных переходов малононитрила

Загребаев А.Д., Демёхин О.Д., Федик Н.С.
Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: qv1psdc@mail.ru, oleg-dem@bk.ru

Изучение взаимодействия малононитрила с индолкарбальдегидом по конденсации Кнёвенагеля показало, что реакция прошла в нейтральной среде. Это нехарактерно для классического механизма, который требует присутствия основания в реакционной смеси.

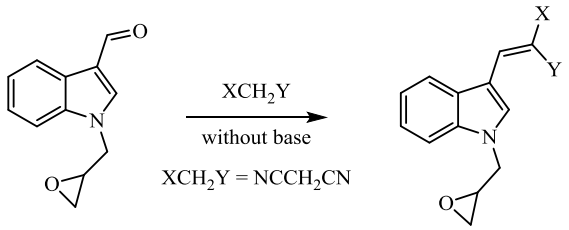


Рис. 1. Реакция малононитрила с индолкарбальдегидом

Малононитрил, участвующий в конденсации, включает в себя фрагмент, который может участвовать в таутомерных равновесиях. Важной задачей было установление реакционной формы малононитрила. Для этого были рассчитаны термодинамические характеристики всех его изомерных форм (рис. 2).

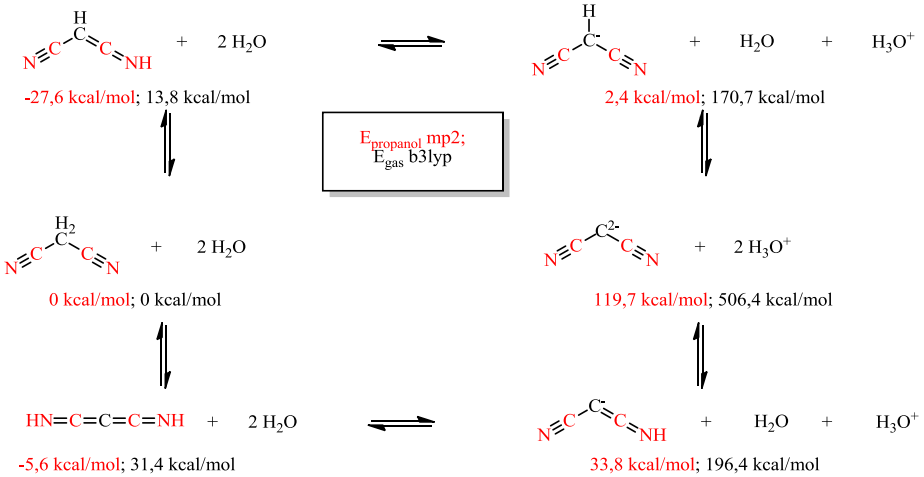


Рис. 2. Таутомерные равновесия малононитрила в газовой фазе и изопропаноле. Относительная термодинамическая стабильность форм приведена в ккал/моль. За ноль отсчета принята полная энергия калассической формы.

По результатам термодинамических расчетов можно сделать вывод о том, что в газе самой стабильной является классическая форма малононитрила, а в растворителе (изопропанол) – форма с перенесенным на концевой азот протоном. Это означает, что в растворе малононитрил в нейтральных средах реагирует именно в этой форме. Работа выполнена под руководством к.х.н., доцента кафедры ХПиВМС О.Н. Бурова.

Квантово-механическое исследование механизма таутомерных превращений производных на основе 1,2-динитрозобензола

Загребаев А.Д., Демехин О.Д., Турбин А.И., Федик Н.С.
Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: qv1psdc@mail.ru, oleg-dem@bk.ru

Оксид азота ответственен за регуляцию кровяного давления через вазодилатацию, то есть за расслабление гладкой мускулатуры кровеносных сосудов. Кроме вазодилатационного эффекта он уменьшает коагуляцию тромбоцитов, предотвращает прилипание нейтрофила к эндотелию, пролиферацию клеток гладкой мускулатуры, регулирует апоптоз и поддерживает барьерную функцию эндотелия.

В последнее время было синтезировано большое количество аннелированных фуроксанов, которые обнаружили значительную биологическую активность, связанную с образованием оксида азота (II). Циклические производные 1,2-динитрозоэтилена (или фуроксана) привлекают большое внимание еще и потому, что способны проявлять значительную антибактериальную и противогрибковую активность, что говорит о потенциальной возможности создания на их основе гибридных препаратов.

Кроме того, производные фуроксанов склонны к таутомерии (N-оксидной перегруппировке). Подобная перегруппировка может осуществляться как синхронно, так и постадийно, через образование промежуточной динитрозоформы.

Нами были изучены DFT-методами в газовой фазе перегруппировки в бензофуроксане **1** (рис. 1) в базисе B3LYP/6-31++G**.

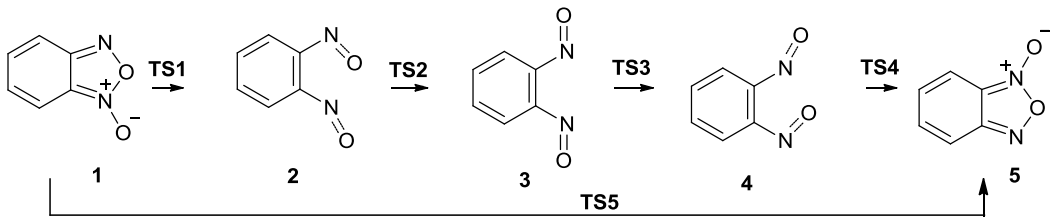


Рис. 1. Схема механизма перегруппировки

Перегруппировка в бензофуроксане протекает с барьерами не превышающими 18 ккал/моль. При этом синхронный путь является кинетически более выгодным, ортодинетрозобензолы **2** и **3** являются минимумами на ППЭ, однако лежат почти на 12 ккал/моль выше циклической формы **1.**

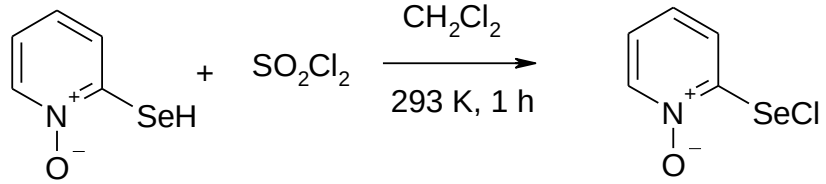
Работа выполнена под руководством к.х.н., доцента кафедры химии природных и высокомолекулярных соединений О.Н. Бурова.

Структурные особенности 2-(хлороселанил)пиридин-1-оксида и синтезы на его основе

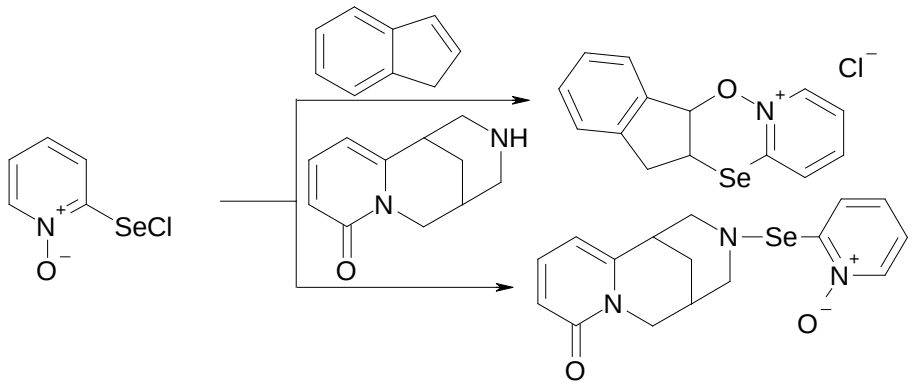
Залепкина С.А.[1], Борисов А.В.[2], Мацулевич Ж.В.[2], Смирнов В.Ф.[1]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: svetlanazalepkina@gmail.com

Селененилгалогениды играют важную роль в современном органическом синтезе и широко используются в качестве реагентов для функционализации соединений различных классов, в том числе и в синтезе селеноорганических соединений с широким спектром биологической активности. Важнейшим аспектом химии селененилгалогенидов галогенидов является выявление факторов, влияющих на их стабильность.

В настоящей работе мы сообщаем о синтезе 2-(хлорселанил)пиридин-1-оксида – первого представителя мономерных селененилхлоридов, стабилизированных внутримолекулярными вторичными Se···O взаимодействиями.



На основе реакций полученного селененилхлорида с инденом и цитизином синтезированы новые полициклические системы и изучена их биологическая активность.



Установлено, что продукты данных реакций обладают биологической активностью по отношению к микроскопическим грибам и способны проникать в мицелий, оказывая фунгицидное действие.

Импортозамещающие добавки полифункционального действия для ПВХ-композиций на основе отечественного сырья

Зотов Ю.Л., Заправдина Д.М., Ежова К.А.
Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия
E-mail: zapravdinadasha94@gmail.com

Поливинилхлорид (ПВХ) – термопластичный полимер с широким спектром применения, использующийся в последнее время во всем мире. ПВХ применяется практически во всех областях жизнедеятельности и по объему мирового производства стоит на третьем месте после полиэтилена и полипропилена.

Сравнительная дешевизна, доступность сырьевого материала, а также возможность регулировать свойства в широких пределах – все это благоприятствует регулярному увеличению производства поливинилхлорида в развитых странах мира. Но ПВХ также имеет ряд недостатков, связанных с его термической нестабильностью, с целью обеспечения необходимыми свойствами в ПВХ-композиции вводят различные добавки, обладающие свойствами стабилизаторов, пластификаторов, лубрикантов, наполнителей и др. Введение этих добавок позволяет управлять процессом переработки полимера в готовую продукцию [1].

Нами проводятся исследования по разработке многофункциональных импортозамещающих добавок, сочетающих свойства стабилизатора, пластификатора и лубриканта. Разработан метод получения глицеридов высших монокарбоновых кислот совместно с карбоксилатами двухвалентных металлов с использованием $Ca(OH)_2$ в качестве катализатора. Преимуществом данного метода заключается в том, что можно получить двухкомпонентные смеси различного состава, от 5% до 45% карбоксилата двухвалентного металла в глицериде монокарбоновой кислоты.

С использованием разработанных добавок были получены ПВХ-композиции и испытаны в специализированной лаборатории. Определены значения термостабильности, показатель текучести расплава (ПТР), физико-механические характеристики, кислородный индекс. Установлено, что введение новых добавок не приводит к изменению цвета полимерной композиции и позволяет получать прозрачные изделия, нет проявлений выпотевания. Установлено, что введение добавки в полимерную композицию повышают показатель текучести расплава, и увеличивает термостабильность. Добавки улучшают перерабатываемость композиций. Сравнение разработанных добавок с импортной добавкой ЛоксиолS71G, показало возможность замены ЛоксиолS71G в рецептуре изделий при сохранении физико-механических характеристик и других контролируемых показателей.

Список литературы

[1] Минскер, К. С. Старение и стабилизация ПВХ / К. С. Минскер, Е. И. Кулиш. – Казань: Наука. – 1999. – 245 с.

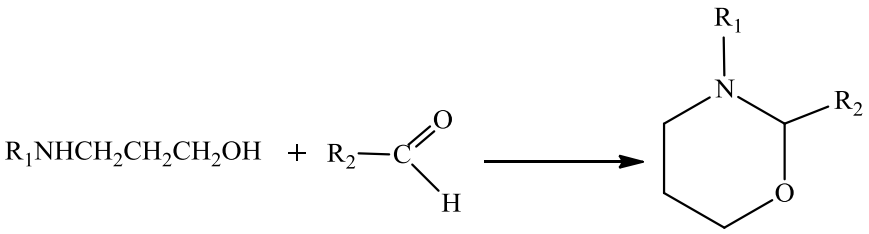
Получение аминоспиртов и 1,3-оксазинанов, содержащих в своем составе фенильные и (η^6 - фенил)хромтрикарбонильные группы

Зверева Е.А., Гришина Н.Ю., Сазонова Е.В., Артемов А.Н.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: ekaterina_alexandrovna777@mail.ru

В настоящее время реакция конденсации аминоспиртов с карбонильными соединениями является одним из наиболее удобных и доступных способов получения гетероциклических веществ, содержащих в своем составе атомы азота и кислорода. При взаимодействии γ-аминоспиртов с альдегидами образуются шестичленные гетероциклические продукты – 1,3-оксазинаны, находящие широкое применение в медицине, фармакологии и сельском хозяйстве. Наличие антимикробной и противовоспалительной активности позволяет применять их также в косметических препаратах [1].

Целью настоящей работы является получение ряда новых представителей 1,3-оксазинанов, а также их аренхромтрикарбонильных аналогов. В качестве исходных аминоспиртов использовался 3-аминопропанол-1 (**1a**) и его металлсодержащее производное (**1b**), а карбонильными соединениями служили параформальдегид (**2a**), бензальдегид (**2b**) и (η^6-бензальдегид)хромтрикарбонил (**2c**). Реакции конденсации между γ-аминоспиртами и альдегидами протекали в круглодонной колбе, снабженной насадкой Дина-Старка в атмосфере аргона при температуре кипения толуола и приводили к образованию 1,3-оксазинанов **3** в соответствии со схемой 1:

Схема 1



1a-b **2a-c** **3**

R_1= Ph(**a**), $PhCr(CO)_3$(**b**) R_2= H(**a**), Ph(**b**), $PhCr(CO)_3$(**c**)

Полученные 1,3-оксазинаны выделены в чистом виде идентифицированы с помощью ВЭЖХ, УФ-, ИК-, ЯМР ^{1}H- спектроскопии, масс-спектрометрии. Установлено, что наличие $Cr(CO)_3$-группы в карбонильном соединении (**2c**) существенно увеличивает стерические факторы и затрудняет протекание реакции конденсации.

Работа выполнена в рамках проектной части госзадания Минобрнауки РФ.

Список литературы

[1] Д.Л. Рахманкулов, Р.А. Караханов, С.С. Злотский и др. Итоги науки и техники. Технология органических веществ. Т.5. Химия и технология 1,3-диоксациклоалканов // М.: ВИНИТИ, 1979, 288.

Разработка перевязочного средства на основе олигогексаметиленгуанидин гидрохлорида, обеспечивающего раневую окклюзию и нормализацию регенеративных процессов

Иванов И.С.[1,2], Кедик С.А.[1,2], Шаталов Д.О.[1,2], Беляков С.В.[1,2], Фёдорова М.М.[1], Коваленко А.В.[1], Твердохлебова А.М.[1], Крупенченкова Н.В.[1]
[1] *Московский технологический университет, Москва, Россия*
[2] *ЗАО «Институт фармацевтических технологий», Москва, Россия*
E-mail: ivan.ivanov1994@gmail.com

В настоящее время наиболее актуальной проблемой в медицинской практике является восстановление кожного покрова при повреждениях различной этиологии (раны, пролежни, ожоги и др.). Например, пролежни занимают первое место среди всех видов гнойных ран по количеству и тяжести осложнений, вследствие чего отмечается высокая смертность, достигающая 6–11 % [1]. В то же время ожоговый травматизм представлен 3,5 – 4 % от всего числа полученных травм.

Наиболее предпочтительным методом лечения пролежней, ожогов и других видов кожного повреждения – использование полифункциональных перевязочных средств. Они универсальны, атравматичны и гипоаллергенны, создают и поддерживают в патологическом очаге оптимальную для заживления среду, обеспечивают нормализацию репаративно-регенераторных процессов.

На сегодняшний день известно более 150 различных перевязочных средств, но до сих пор нет такого, что отвечало бы всем предъявляемым критериям.

Предпочтение отдают повязкам из синтетических губчатых, гидроколлоидных и гидрогель – образующих материалов [2]. В качестве активного соединения для разработки нового перевязочного материала был взят олигогексаметиленгуанидин гидрохлорида (ОГМГ-ГХ) – олигомер, проявляющий антимикробную, спороцидную, антивирусную, инсектицидную, фунгицидную и альгицидную активность [3]. Исследования [4] свидетельствуют о его низкой токсичности, что подтверждает целесообразность использования ОГМГ-ГХ, как активного соединения для перевязочного средства.

Список литературы

[1] Curley M.A., Razmus I.S., Roberts K.E., Wypij D. Predicting pressure ulcer risk in pediatric patients: the Braden Q Scale // Nurs. Res. 2003. V. 32. № l. P. 22–33.

[2] Храмилин В.Н. Местное лечение ран: Учебное пособие для врачей и медицинских сестер / Под ред. Храмилина В.Н. – М.: «Издательство «Проспект», 2012. – 64 с.

[3] Gilbert P. Cationic antiseptics: diversity of action under a common epithet / P. Gilbert, L.E. Moore // J. Appl. Microbiol. – 2005. – V.99. – P.703–715.

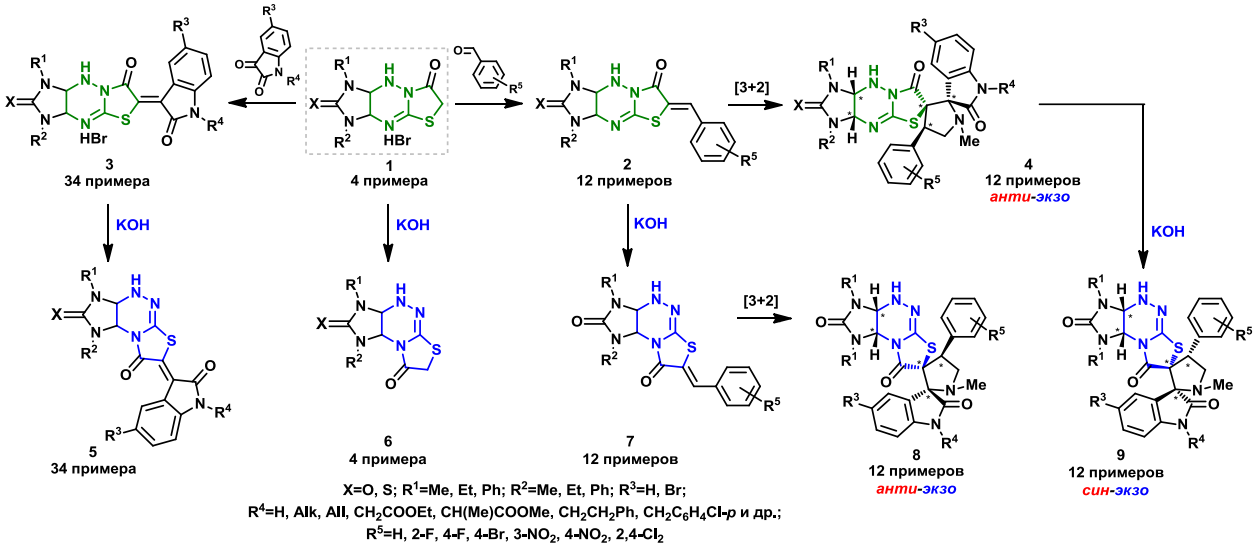
[4] Патент RU 2443684 C1, 2012, МПК C07C279/00, C08G73/00, A61L2/16. Разветвленные олигомеры на основе производного гуанидина и содержащее их дезинфицирующее средство / Кедик С.А., Седишев И.П., Панов А.В., Жаворонок Е.С., Ха Кам Ань.

Перегруппировка в ряду имидазотиазолотриазинов: от селективности к направленности

Изместьев А.Н., Газиева Г.А.
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
E-mail: nebeli@mail.ru

Эффективным подходом к синтезу новых соединений является трансформация известных гетероциклов в новые гетероциклические структуры. Трансформации молекул широко обсуждаются в литературе не только как интересные с теоретической точки зрения явления, но и как прогнозируемые реакции в синтезе сложных полигетероциклических структур — аналогов природных соединений или веществ, обладающих биологической активностью.

Принципиально новыми моделями, способными к перегруппировке, явились имидазотиазолотриазины **1** [1], которые могут быть легко модифицированы по метиленовой группе в реакциях Кневенагеля с различными карбонильными соединениями, приводя к соответствующим функционализированным илиденпроизводным **2, 3**. Соединения **2** вступают в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с азометинилидами [2], приводя к бисспиропирролидиноксиндольным структурам **4**:



Способность синтезированных соединений **1-4** к скелетной перегруппировке позволяет не только простым способом получать различные производные новой гетероциклической системы **5-9**, но и вести направленный

синтез диастереомерно чистых спиропирролидиноксиндольных структур — перспективных объектов в терапии онкологических заболеваний [3].

Список литературы

[1] Gazieva G.A., Izmest'ev A.N., Nelyubina Y.V., Kolotyrkina N.G., Zanin I.E., Kravchenko A.N. // RSC Advances. 2015. Т. 5. №. 55. С. 43990–44002.
[2] Izmest'ev A.N., Gazieva G.A., Sigay N.V., Serkov S.A., Karnoukhova V.A., Zanin I.E., Kravchenko A.N., Makhova N.N. // Beilstein J. Org. Chem. 2016. Т. 12.
[3] Lashgari N., Ziarani G.M. // Arkivoc. 2012. Т. 1. С. 277–320.

Вольтамперометрическое определение пропранолола различных производителей с использованием композитных электродов

Кабирова Л.Р., Яркаева Ю.А., Хаблетдинова А.И., Зильберг Р.А., Сидельников А.В.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: Kabirova.lian@yandex.ru

Повышение требований к качеству лекарственных препаратов приводит к возрастанию значимости использования современных унифицированных методов их анализа. Широкое применение нашли электрохимические методы анализа, а именно вольтамперометрия, перспективным направлением которой является разработка и практическое применение химически модифицированных электродов.

Нами предложены новые вольтамперометрические сенсоры на основе модифицированных композитами полиариленфталидных пленок, меламина и циануровой кислоты стеклоуглеродных электродов (СУЭ). В качестве анализируемых лекарственных препаратов был выбран антиаритмический препарат, входящий в группу β-адреноблокаторов, анаприлин различных производителей: ОАО «Татхимфармпрепараты», г.Казань; ЗАО «Обновление ПФК», г.Новосибирск; ОАО «Фармстандарт-Лексредства», г.Курск. Действующее вещество в исследуемых препаратах одинаковое – пропранолол, но состав вспомогательных веществ различен. На композитных электродах в условиях анодной вольтамперометрии пропранолол окисляется необратимо в диапазоне потенциалов 1 ÷ 1.6 В с переносом двух электронов. Вольтамперограммы пропранолола регистрировали в водных растворах на фоне 0.1 М H_2SO_4 при скорости развертки потенциала 0.01 ÷ 1 В/с в диапазоне потенциалов 0.0 ÷ 1.8 В, время накопления 30 с. Вольтамперограммы анаприлина различных производителей отличаются величинами не только фарадеевских, но и емкостных токов, что обусловлено влиянием различных вспомогательных веществ, входящих в состав лекарственных препаратов. При этом отклики (перекрестная чувствительность) электродов модифицированных циануровой кислотой и меламином по-разному зависят от природы и

содержания электроактивных соединений и неэлектроактивных веществ в анализируемом препарате. Таким образом, предложенные сенсоры с успехом можно использовать для вольтамперометрического определения пропранолола в лекарственных средствах и в физиологических растворах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: грант № 15-03-01388-а.

Влияние *п*-хинонов на радикальную полимеризацию метилметакрилата

Калинина Е.А., Кузнецова Ю.Л.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: kalinina.eka@gmail.com

Изучена полимеризация метилметакрилата (ММА), инициируемая 0.1 мол. % динитрилом азоизомасляной кислоты, в присутствии 0.25 мол. % *п*-хинонов: бензохинона (БХ), 2,5-ди-*трет*-бутилбензохинона (2,5-ДТББХ), дурохинона (ДХ) и нафтохинона (НХ).

Скорость полимеризации ММА зависит от строения *п*-хинона. В присутствии БХ максимальный процент конверсии при температуре 60 ^{o}C составил 2,4 % за 11 часов, а при температуре 80 ^{o}C – 7,8 % за 11 часов, использование остальных *п*-хинонов позволяет достигать конверсий близких к 100 %. Молекулярная масса полиметилметакрилата, синтезированного в присутствии замещенных *п*-хинонов растет линейно с глубиной превращения, а сами образцы полимеров выступают в роли макроинициаторов в пост-полимеризации ММА. Методом УФ-спектроскопии установлено, что ДХ встраивается в полимерную цепь по С-О связи (схема 1 направление 1), а 2,5-ДТББХ и НХ по С-О и С-С связям (схема 1).

Анализ полученных результатов позволил предложить следующие схемы полимеризации:

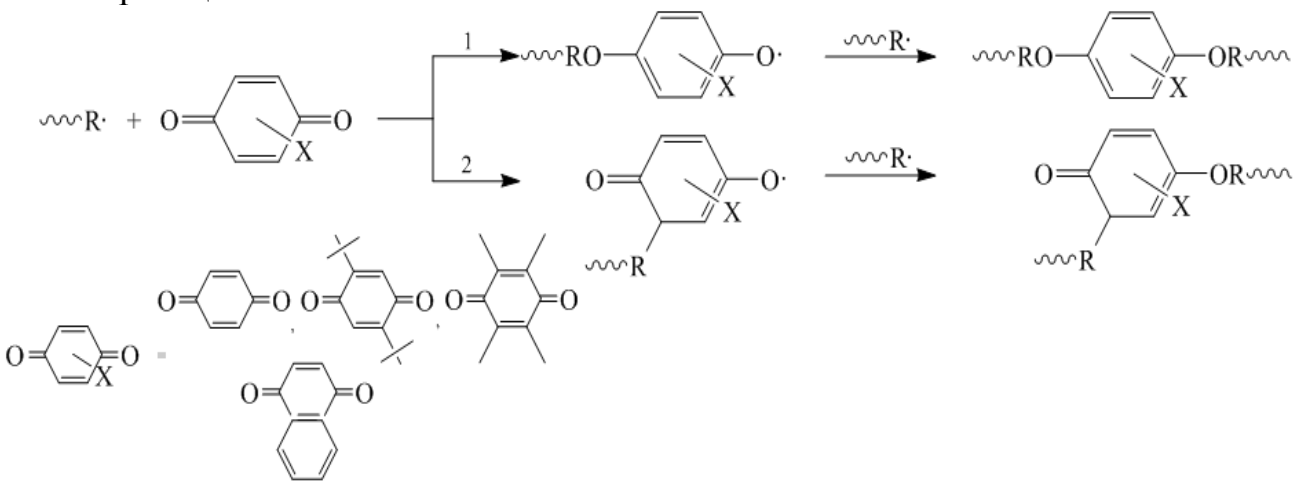


Схема 1.

В случае 2,5-ДТББХ, ДХ и НХ реализуется псевдоживая полимеризация по схеме:

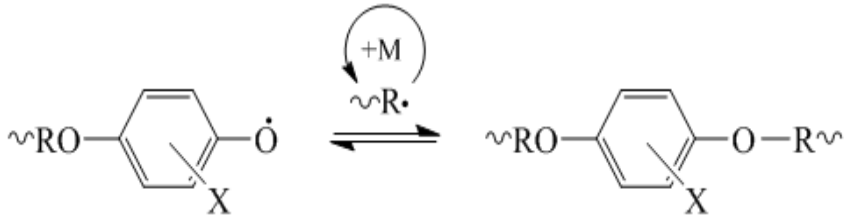


Схема 2.

Разработка маслобензостойкого пластиката

Ким И.О.
Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ, Россия

В работе проводились исследования влияния бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-33 на маслобензостойкие свойства пластиката. В результате исследования была получена оптимальная композиция пластиката, обладающая улучшенными маслобензостойкими свойствами и физико-механическими показателями.

Основной задачей при разработке ПВХ-рецептур является поиск оптимального качественного и количественного состава смеси ингредиентов и оптимальных условий переработки этой смеси в полуфабрикат или готовое изделие с определенными, иногда очень специфическими свойствами. В любом случае задача сводится к поиску наилучшего варианта.

Поливинилхлорид проявляет высокую стойкость к воздействию различных реагентов кислот щелочей, а также масел различной природы и углеводородов. Однако, при изготовлении пластикатов на основе поливинилхлорида, при введении в их состав пластификаторов, это свойство резко снижается.

Целью данного исследования было получение оптимальной композиции пластиката, обладающей улучшенными маслобензостойкими свойствами и физико-механическими показателями.

Основой для получения необходимой рецептуры послужил пластикат по ТУ-2246-007-2002, невысокая маслобензостойкость которого объясняется значительным содержанием в составе композиции масло и бензин растворимых ингредиентов, а именно хлорпарафина. Улучшить данные показатели возможно путем введения в рецептуру пластикатов бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-33. Этот выбор обусловлен наличием в боковой цепи каучука нитрильных групп, что относит его к высокополярным эластомерам. Кроме того, бутадиен-нитрильный каучук хорошо совместим с поливинилхлоридом.

Улучшение физико-механических показателей пластиката связано с образованием новых надмолекулярные структур при взаимодействии двух

полимеров (ПВХ и БНКС-33), что как раз и ведет к увеличению относительного удлинения и прочности.

Экспериментально установлено, что введение бутадиен-нитрильного каучука БНКС-33 является наиболее оптимальным и значительно улучшает маслобензостойкость пластиката, а также его физико-механические показатели. Кроме того, выявлено, что полученный пластикат не уступает промышленному аналогу по термостабильности.

Научный руководитель – Н.А. Кейбал.

Список литературы

[1] К.С. Минскер, Г.Т. Федосеева Деструкция и стабилизация поливинилхлорида М.: Химия, 1972. – 427 с.

[2] В.В. Копылов Полимерные материалы пониженной горючестью М.: Химия, 1986 г.

[3] Крекалева, Т.В. Разработка рецептуры маслобензостойких пластикатов пониженной горючести [Электронный ресурс] / Т.В. Крекалева, С.Н. Бондаренко, В.Ф. Каблов // 8-я науч.-практ. конф. профессорско-препод. состава ВПИ (филиал) ВолгГТУ (Волжский, 29-30 янв. 2009 г.): сб. тез. докл. / ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград , 2009. - С. 200-201.

Щенцева, Е.Г. Разработка маслобензостойких пластикатов / Е.Г. Щенцева, С.Н. Бондаренко // Двенадцатая межвузовская научно - практическая конференция молодых учёных и студентов, г. Волжский, май - июнь 2006 г.: тез. докл. / ВПИ (филиал) ВолгГТУ [и др.]. - Волгоград, 2007. - С. 89-90.

Изучение взаимодействия полиметилфенилсилоксана с триэтаноламином

Киреева Ю.Г.

Владимирский государственный университет имени А. Г. и Н. Г. Столетовых, Владимир, Россия

E-mail: yulia.kireeva.96@mail.ru

Кремнийсодержащие полимеры и материалы на их основе обладают ценными физико-механическими свойствами, которые практически не изменяются в широком интервале температур. Особый интерес в качестве защитных материалов вызывает применение кремнийорганических соединений, в первую очередь, из-за их высокой тепло- и морозостойкости, влагостойкости, малым изменением физических характеристик в широком диапазоне температур, стойкости к воздействию радиации и УФ - излучения, устойчивости к кислотам и щелочам. Использование в составе композиции полиметилфенилсилоксана определенных концентраций триэтаноламина позволяет при сравнительно невысоких температурах получать качественные защитные покрытия.

Покрытия и пленки на базе модифицированных полиорганосилоксанов обладают длительной термостойкостью при температурах 200-250 °С. Термостойкость обуславливается наличием в них, наподобие минеральных силикатов, молекулы, состоящей из -Si –Si- или - Si-O-Si-O-.

Стойкость к термоокислению при повышенных температурах определяется стабильностью связи - Si – C_6H_5, её ионным характером и экранирующим влиянием фенильной группы на метильную.

Целью исследовательской работы являлось исследование кинетики отвердения полиметилфенилсилоксана в присутствии модифицирующей добавки - триэтаноламина.

Исходя из полученных данных, при использовании ТЭА в качестве отвердителя, степень сшивки может достигать 98,38%. В процессе реакции изменялся молекулярный вес фракций: степень сшивки определялась по изменению растворимости полученных образцов в толуоле. Повышение концентрации ТЭА способствует увеличению степени сшивки. При использовании ТЭА сшивка обеспечивается при более мягких условиях. Дальнейшее увеличение ТЭА влияния не оказывает.

Как показали исследования, эффективная константа скорости реакции возрастает с ростом температуры, введение в ПМФС смолу ТЭА повышает эффективную константу скорости реакции при 240°С.

Список литературы

[1] Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов /М.В. Соболевского. - М., Химия, 2009. - 296 с.

[2] А. Г. Фрейзер Высокотермостойкие полимеры. Пер. с англ. И. Е. Кардаша, и В. М. Чередниченко под ред. А. Н. Праведникова.

С-Р-функционализация для получения порфиринов

Киселёв А.Н.[1], Шарапов М.Ф.[1], Сырбу С.А.[1], Белецкая И.П.[2]

[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

[2]*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

e-mail: Scatol@yandex.ru

В последнее время значительные усилия исследователей направлены на синтез металлопорфиринов с периферическими донорными группами в *β*- или в *мезо*-положениях порфиринового ядра.

Такие порфирины могут быть использованы для изготовления фотонных материалов, изучения и моделирования биологических систем, получения

молекулярных блоков в создании координационных конъюгатов, которые могут обладать сенсорными и каталитическими свойствами [1].

Целью настоящей работы является модификация разнообразных по своей структуре порфиринов с помощью Ag-катализируемой C-P-функционализации. Оптимизация условий синтеза позволила получить ряд фосфорилзамещённых порфиринов, содержащих остаток ди-*н*-бутоксифосфорила в *мезо*-положении, *β*-положении, а также в фенильном кольце.

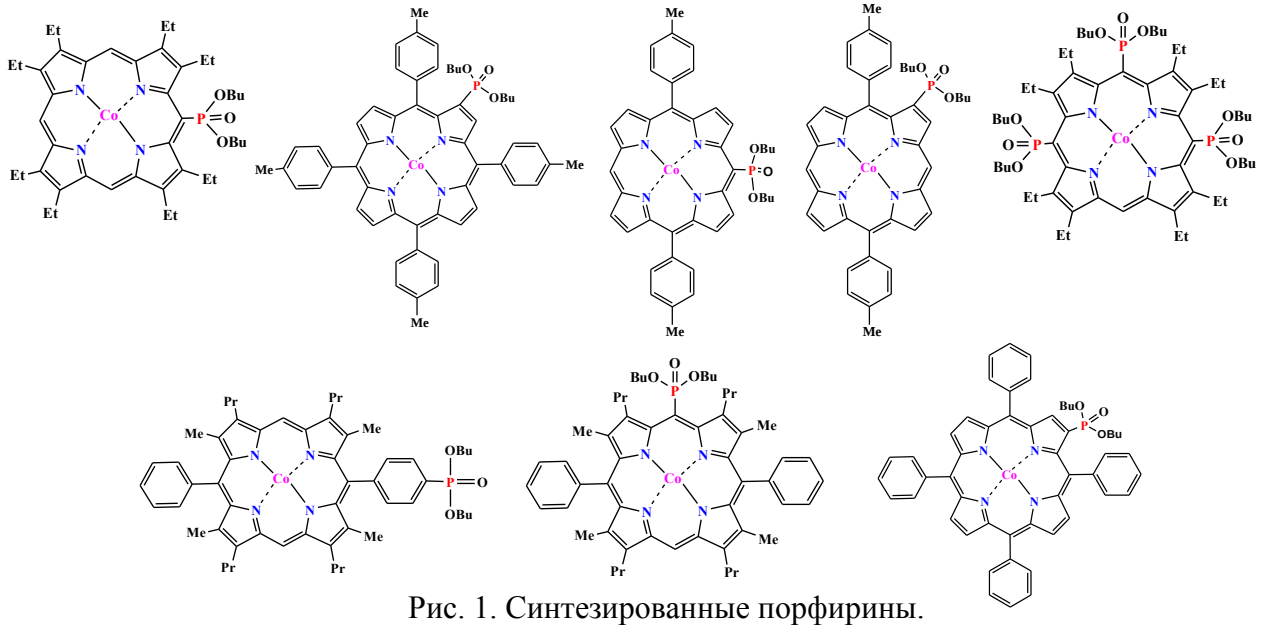


Рис. 1. Синтезированные порфирины.

«Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (соглашение № 16-13-10453)».

Список литературы

[1] E. V. Vinogradova, Y.Y. Enakieva, S. E. Nefedov, K. P. Birin, A. Y. Tsivadze, Y. G. Gorbunova, A. G. Bessmertnykh Lemeune, C. Stern and R. Guilard // *Chem. Eur. J.* 2012, *18*, 15092 – 15104.

Синтез 1,3,4-оксадиазолов, содержащих при углеродных атомах 1-адамантил- и 2,2’-битиофеновый заместители

Ковалёва О.В., Мешковая В.В., Юдашкин А.В.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
E-mail: ayudashkin@mail.ru

Известно, что введение 1-адамантильного радикала в би- или полифенильную систему приводит к тушению флуоресценции [1]. Показано, что 2-тиенил-,5-(адамантил-1)-1,3,4-оксадиазол проявляет высокую биологическую активность [2]. 5-(Адамант-2-ил)-5-формил-2,2’-битиофен обладает интенсивной флуоресценцией [3].

Синтез 5-[2-(адамант-1-ил)-1,3,4-оксазолил-5]-2,2’-битиофена (**2**) осуществлен дегидратацией с образованием гетероцикла в условиях реакции Робинсона-Габриэля (направление I). Конденсацией гидразида 5-[5’-(адамант-1-ил)метил]-2,2’-битиофенкарбоновой кислоты (**1**) с ортомуравьиным эфиром получен 1,3,4-оксадиазол (**3**) (направление II) (рис 1).

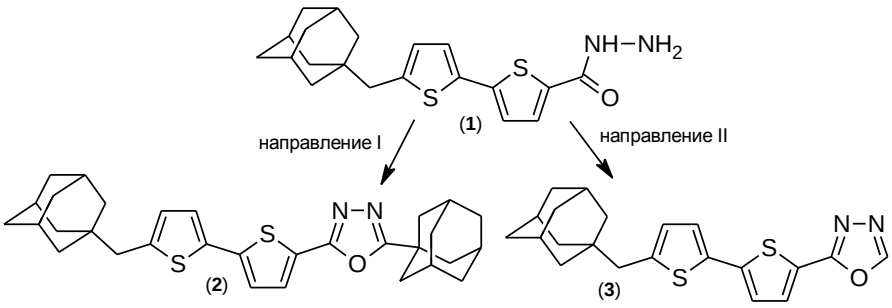


Рис. 1. Схема синтеза.

Квантовый выход соединения (**2**) в 1,6 раза ниже по сравнению с соединением (**3**) и составляет 0,37, по-видимому, понижение квантового выхода происходит за счет интеркомбинационного рассеивания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-43-02565.

Список литературы

[1] Болотникова Т.Н., Теплицкая Т.А., Романов А.В., Схиртладзе Н.Н. // Изв. АН Груз. ССР. Серия хим. 1980. Т. 6. N 3. С. 250-256.

[2] Kadi A.A., El-Brollosy N.R., Al-Deeb O.A., Habib E.E., Ibrahim T.M., El-Emam A.A. // Eur. J. Med. Chem. V. 42. I. 2. P. 235-242.

[3] Мешковая В.В. // Автореф. дис. … к. хим. наук. Самара. 2014. 24 С.

Алюминиевая соль хондроитинсульфата как перспективная антацидная субстанция для противоязвенной терапии

Коваленко А.В.[1], Шаталов Д.О.[1,2], Кедик С.А.[1,2], Фрумин Л.Е.[1,2], Михайленко Е.Н.[1], Крупенченкова Н.В.[1], Ворошилова Е.А.[1]

[1] *Московский технологический университет,Москва, Россия*

[2] *ЗАО «Институт фармацевтических технологий», Москва, Россия*

E-mail: irmo4ka07@mail.ru

В настоящее время по статистике заболевания органов пищеварительной системы занимают одну из ведущих и актуальных проблем. В России за 2014 год каждый 28-ой человек имеет заболевание органов пищеварительного тракта [1]. В связи с этим, остро стоит вопрос о разработке новых перспективных лекарственных средств для терапии заболеваний желудочно-кишечного тракта (ЖКТ).

В основе заболеваний ЖКТ очень часто лежит повышенная кислотность в желудке, что служит причиной многих патологий пищевода, желудка и двенадцатиперстной кишки (язвенная болезнь, эрозивно-язвенное поражение, хронический гастрит и др.) занимает одно из первых мест. В настоящее время язвенная болезнь относятся к наиболее распространенным заболеваниям ЖКТ [2].

Перспективным решением этой проблемы является алюминиевая соль хондроитинсульфата (Al-ХС). Хондроитинсульфат (ХС) - это природный сополимер на основе 2 дисахаридов в виде натриевой соли.

В результате этих исследований было предположено, что набухшая Al-ХС образует гель, который защищает стенку желудка от агрессивного воздействия желудочного сока, замещая участки повреждённой слизистой оболочкой. Алюминиевая соль хондроитинсульфата будет обладать также антацидными свойствами за счет алюминия и эффективно нейтрализовать соляную кислоту в желудке.

Таким образом, необходимо разработать технологию получения алюминиевой соли хондроитинсульфата для дальнейшего вывода на рынок как перспективного лекарственного средства для лечения язвенных заболеваний желудка.

Список литературы

[1] Здравоохранение: Федеральная служба государственной статистики.
[2] Маев И.В., Самсонов А.А. Применение современных антацидных средств в терапии кислотозависимых заболеваний желудочно-кишечного тракта // Справочник поликлинического врача. 2005, 5.
[3] Фадеенко Г.Д. Роль и место антацидов в лечении кислотозвисимых заболеваний // Медицинская газета «Здоровье Украины». 2007,20/1, 30-32.

Использование рыбного коллагена для получения новых биоматериалов

Козина М.А., Корокин В.Ж., Рябов А.Д., Буланов Е.Н.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского.
Нижний Новгород, Россия.
E-mail: kozinamarina1@yandex.ru

В настоящее время большое внимание уделяется созданию биокомпозитных материалов, предназначенных для использования в медицине, косметологии, пищевой и легкой промышленности. В то же время проблема разработки новых аналогов таких материалов остается актуальной[1]. В частности, в последнее время большое внимание уделяется материалам с рыбным коллагеном, который имеет целый ряд преимуществ по сравнению с аналогом животного происхождения: в первую очередь, это большее

структурное сходство с коллагеном человека, обеспечивающее более высокий уровень биосовместимости. Кроме того, важен экологический аспект, поскольку сырьем для получения коллагена являются отходы рыбного производства.

В рамках данной работы были получены материалы на основе рыбного коллагена и наногидроксиапатита, которые могут использоваться в регенеративной медицине (восстановление костной ткани). Процесс получения проводили по следующей схеме:

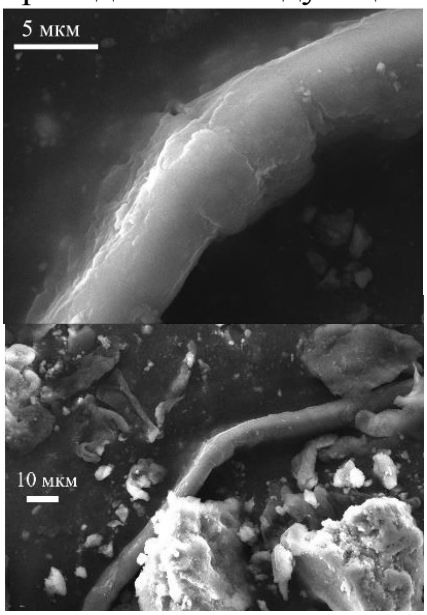


Рис. 1. АСМ-фотографии композитного материала на основе коллагена и наногидроксиапатита.

$$5Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 3H_3PO_4(\text{Коллаген}) + 10NaOH \rightarrow Ca_5(PO_4)_3OH(\text{Коллаген}) + 10NaNO_3 + 29H_2O.$$

Суспензия коллагена в ортофосфорной кислоте была получена по запатентованной методике(патент РФ 2567171 в заявке на патент №2015154409 (от 17.12.2015) «Способ получения наногидроксиапатита».

Выделение композиционного материала коллагена с наногидроксиапатитом (рис. 1) наблюдали при совместном осаждении компонентов из раствора, в результате которого фибриллы коллагена подвергаются минерализации гидроксиапатитом на стадии соосаждения из раствора.

Образцы материалов были изучены методами рентгенографии, ИК-спектроскопии, ГПХ-анализа и электронной микроскопии. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-33-60172 мол_а_дк.

Псевдоживая сополимеризация бутилакрилата с винилбутиловым эфиром

Козина Т.А., Маткивская Ю.О., Часова Ю.О, Семенычева Л.Л.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: kozina.tanya.t98@gmail.com

Исследование механизма роста полимерных цепей «живой» полимеризации в системах, инициируемых бороксильными радикалами, представляет больший интерес в современном научном мире. Свойства синтезированных таким методом полимеров, и особенно сополимеров уникальны в силу однородности по молекулярной массе.

Целью данной работы явилось получение экспериментальных данных при сополимеризации бутилакрилата (БА) с винилбутиловым эфиром (ВБЭ)

компенсационным способом в присутствии триэтилборана (ТЭБ) при моделировании условий синтеза.

В связи с поставленной целью в данной работе компенсационная сополимеризация БА с ВБЭ при кипении и в избытке последнего (дозированно вводился БА) проводилась в присутствии ТЭБ, сокомпонентом которому являлся кислород воздуха, незначительного количества которого в кипящем эфире оказалось достаточно для окисления ТЭБ. Моделирование условий процесса осуществляли путем варьирования условий активации триалкилборана из комплекса с амином.

После дозирования БА продолжали термостатирование смеси в течение некоторого времени. Для всех образцов сополимеров были определены состав и строение с использованием методов ИК и ЯМР ^{13}C спектроскопии. Оказалось, что все образцы имеют практически эквимольный состав и близкое к чередующемуся строение сополимера, как это имело место и ранее при инициировании процесса динитрилом азоизомасляной кислоты [1].

Анализ молекулярно-массовых характеристик показал, что во всех исследованных случаях имеет место формирование макромолекул на двух центрах роста цепи: по механизму «живых» за счет участия бороксильных радикалов и обычного сополимера. Установлено также, что способ введения МАК оказывает влияние на соотношение фракций сополимеров, образованных разными центрами роста.

Список литературы

[1] Гераськина Е.В. Дисс. канд.хим.наук. 2015. г. 186 с.

Получение и исследование фунгицидной активности индолов на основе ТНБ

Колвина Е.В.[1], Алексанян Д.Р.[1], Дутов М.Д.[2], Кошелев В.Н.[1]

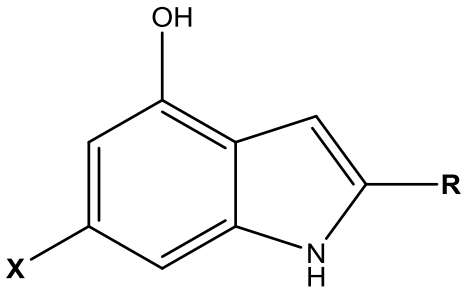
[1]*РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва, Ленинский проспект, д. 65, Российская федерация, факс: +7 (499) 507-88-77.*

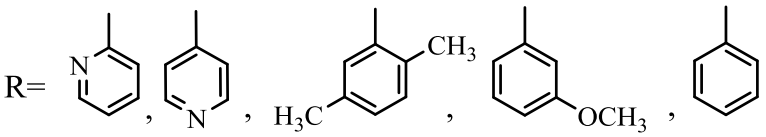
[2]*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект 47, Российская федерация, факс: +7(495)135-53-28;*

E-mail: dutov@ioc.ac.ru

Индолы – конденсированные гетероциклические соединения, обладающие разнообразной биологической активностью, использующиеся не только в качестве промежуточных продуктов для синтеза лекарственных средств, но и получения красителей и пестицидов. Известно, что замещенные 2-арилиндолы ингибируют альдозоредуктазы, что имеет важное значение для лечения сахарного диабета, а так же проявляют лекарственную устойчивость против штаммов Staphilococcus и замедляют рост некоторых патогенных грибов.

Ранее были синтезированы бензофураны и индолы на основе 1,3,5-тринитробензола [1] причем было найдено, что 2-арилгидроксинитроиндолы обладают высокой фунгицидной активностью. Целью нашего исследования является получение и оценка биологической активности соединений содержащих в положение 2 гетероциклические и другие различные замещенные арильные фрагменты.





X= NO_2 , CF_3, Hal

В результате оказалось что полученный 4-гидрокси-6-трифторметил-2-пиридин-2-ил-1H-индол проявил бОльшую фунгицидную активность, чем эталонный триадимефон, и соизмеримую с другими аналогами индольного типа.

Список литературы

[1] Galina V. Kokurkina, Mikhail D. Dutov, Svyatoslav A. Shevelev, Sergey V. Popkov, Alexey V. Zakharov, Vladimir V. Poroikov. Synthesis, antifungal activity and QSAR study of 2-arylhydroxynitroindoles. European Journal of Medicinal Chemistry. 2011, 46, 4374-4382.

Полидентантные азотсодержащие лиганды во внутрисферном гидрофосфорилировании сопряженных гетеродиенов

Колпакова Е.В., Мирзаянов И.И., Галимуллин Р.Н., Курамшин А.И., Галкин В.И.
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Казань, Россия
E-mail: argironet@gmail.com

Показано, стабилизирующее влияние триазациклогексановых лигандов на связывание гетеродиена с комплексообразователем. Предложен механизм замещения карбонильных лигандов в трикарбонилтриазинановых комплексах металлов группы хрома, протекающий через гаптотропную изомеризацию трикарбонилтриазациклогексанового лиганда.

Продемонстрировано, что основный катализатор внутрисферного гидрофосфорилирования влияет на строение, образующихся продуктов. Так, внутрисферное гидрофосфорилирование халкона в системе бензол/амин приводит к образованию металлоорганического гидроксифосфоната, изомеризующегося впоследствии в фосфат в результате гидроксифосфонат-фосфатной перегруппировки. Внутрисферное гидрофосфорилирование в более

полярной среде в присутствие алкоголята щелочного металла позволяет зафиксировать только образование металлоорганического γ-кетофосфоната. Взаимодействие координированного тиохалкона с диэтилфосфитом протекает с образованием непредельного α-меркаптофосфоната, который изомеризуется в тионфосфат; переход к более полярным растворителям и к более основным катализаторам ускоряет процесс изомеризации. Продукт внутрикоординационного гидрофосфорилирования α-енимина зависит от полярности среды и силы основного катализатора, и может представлять собой как непредельный α-аминофосфонат так и продукт его перегруппировки – непредельный амидофосфат. Во всех описанных случаях продукты реакции – фосфонаты и фосфаты остаются в координационной сфере переходного металла.

Продемонстрировано, что гидрофосфорилирование (η2-C,C),(η2-C,N)-N-бензил-N-[1,3-диметилбут-2-енилиден]аминмонокарбонил[трис(пиррол-α-метил)амин]молибдена протекает по двойной связи C=N координированного α-енимина, продуктом реакции являются аминофосфонат и продукт его внутрисферной перегруппировки - амидофосфонат.

Взаимодействие $[(dpp\text{-}bian)AlH_2]^-[Li(Et_2O)_2]^+$ с 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенолом

Копцева Т.С. [1,2]

[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

[2]*Нижегородский государственный педагогический университет имени Козьмы Минина, Нижний Новгород Россия*

E-mail: ezhillo@mail.ru

В течение последних двадцати лет в металлокомплексной химии в качестве хелатирующих лигандов стали широко использоваться аценафтен-1,2-диимины, в том числе и конформационно-жесткий 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен (dpp-bian). Комплексы переходных и непереходных металлов с этим лигандом являются эффективными катализаторами полимеризации олефинов и гидрирования алкинов [1,2].

Представлялось интересным изучение реакционной способности аценафтен-1,2-дииминового гидридного комплекса алюминия по отношению к 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенолу.

Установлено, что раствор $[(dpp\text{-}bian)AlH_2]^-[Li(Et_2O)_2]^+$ взаимодействует с 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенолом при 70°C в течение получаса, приводя к образованию конечного продукта.

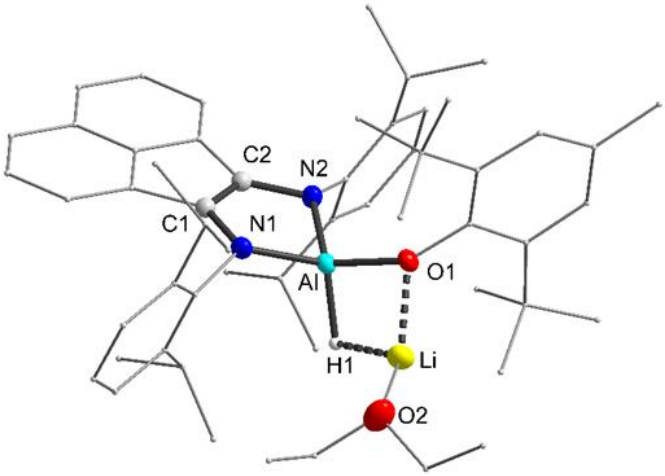


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса $[(dpp\text{-}bian)AlHO(C_{15}H_{23})]^-[Li(Et_2O)]^+$.

Молекулярная структура соединения установлена методом рентгеноструктурного анализа (Рис. 1). Комплекс представляет собой не устойчивые на воздухе синие кристаллы.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (госзадание № 4.70.2014/К).

Список литературы

[1] Fedushkin I.L., Nikipelov A.S., Morozov A.G., Skatova A.A., Cherkasov A.V., Abakumov G.A. // Chem. Eur. J. - 2012. Vol. 18. – P. 255 – 266.

[2] Fedushkin I.L., Skatova A.A., Dodonov V.A., Chudakova V.A., Bazyakina N.L., Piskunov A.V., Demeshko S.V., Fukin G.K. // Inorg. Chem. J. – 2014. Vol. 53. – P. 5159-5170.

Синтез наночастиц висмута и их стабилизация поливинилпирролидоном

Коротких Е.М.[1], Боровикова Л.Н.[2], Киппер А.И.[2], Писарев О.А.[1,2]

[1]Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, кафедра медицинской физики, Санкт-Петербург, Россия

[2]Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений РАН Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kkorotkith@mail.ru

Наличие функциональных групп на поверхности наночастиц усиливает их свойства и позволяет рассматривать их как высокоэффективные сорбенты по отношению к микроорганизмам, ферментам, белкам и другим биологическим объектам [1].

Цель настоящей работы – разработка синтеза наночастиц висмута, и стабилизация их поливинилпирролидоном (ПВП Mw 30 000).

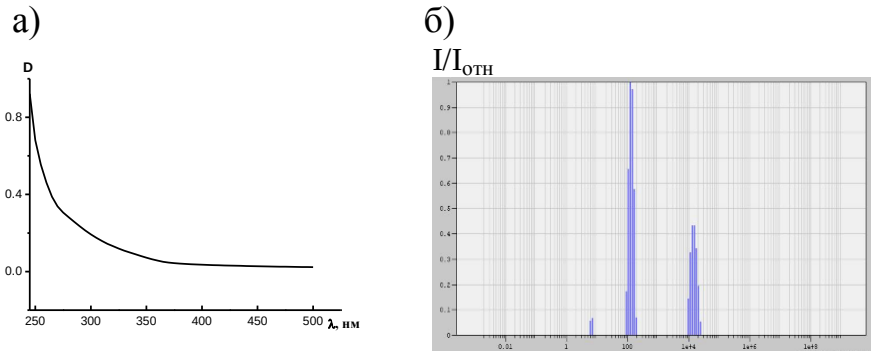


Рис.1. Спектр поглощения нанокомпозита висмут-ПВП (а). Гистограмма распределения частиц по гидродинамическим размерам (б). Концентрация C_{Bi} = 0.005 масс.%, ПВП (Mw 30 000); $C_{ПВП}$=1 масс.%, гидродинамический радиус R_h=122нм

В результате реакции между нитратом висмута и боргидридом натрия получены наночастицы висмута, стабилизированные ПВП (Mw 30 000). На рис.1 показан спектр поглощения, имеющий площадку при 253 нм (что характеризует наночастицу висмута), при этом гидродинамический радиус образующегося нанокомпозита R_h=122нм.

В результате исследований появляется возможность иммобилизации на поверхности наночастиц висмута различных биомолекул или лекарственных препаратов, изменение активности которых, играет важную роль в моделировании клеточных процессов и метаболизме организма [2].

Список литературы

[1] Иванов В.Г., Сафронов М.Н., Гаврилюк О.В. // Журнал Химия в интересах устойчивого развития. 2000. Т.8. № 5. С. 705−710.
[2] Gadek T.R., Nicholas J.B. // Biochem. Parmacol. 2003. 65. P. 1-8.

Взаимодействие диоксида тиомочевины с глицином

Крайков В.А., Савельева Л.А., Самойлова Е.А., Сальников Д.С., Макаров С.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет
Иваново, Россия
E-mail: makarov@isuct.ru

Диоксид тиомочевины $(NH_2)_2CSO_2$ (ДОТМ) широко используется в различных отраслях промышленности в качестве восстановителя и является удобным исходным веществом в синтезах гуанидинов [1]. В данной работе изучено взаимодействие ДОТМ с глицином в кислых и щелочных водных растворах. Показано, что в кислых средах в присутствии ацетата натрия образуется серосодержащий продукт взаимодействия ДОТМ и глицина $O_2SCNH_2NHCH_2COONa$, а в щелочных средах – соль гуанидиноуксусной

кислоты. Строение полученных производных доказано методами ИК спектроскопии и элементного анализа. Определены оптимальные условия проведения синтеза.

Изучена кинетика реакции восстановления азокрасителя Orange II серосодержащим продуктом взаимодействия ДОТМ и глицина. Предложен механизм реакции, включающий стадии распада восстановителя с образованием сульфоксилата SO_2^{2-} и взаимодействия последнего с красителем.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 16-03-00162).

Литература

[1] S.V. Makarov, A. Horvath, R. Silaghi-Dumitrescu, Q. Gao, Sodium Dithionite, Rongalite and Thiourea Oxides. Chemistry and Application, Singapore, World Scientific, 2016. 244 pp.

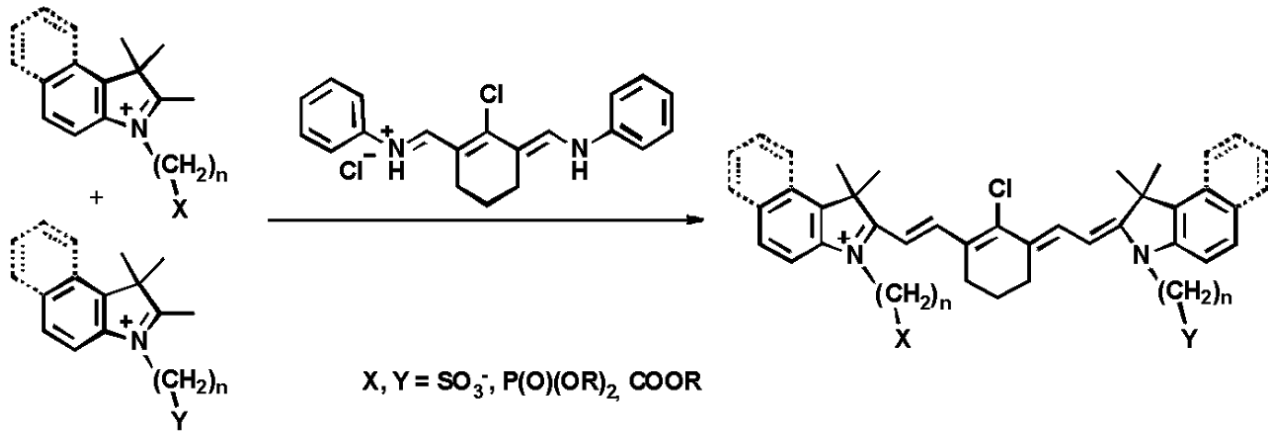
Синтез несимметричных конформационно закрепленных индотрикарбоцианинов

Краснобров В.Д., Дорошенко И.А., Павлова А.С., Подругина Т.А., Зефиров Н.С.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: hitfooter@gmail.com

Трикарбоцианины, сочетающие в себе водорастворимость, нетоксичность и поглощение в области 750-800 нм («терапевтическое окно»), могут быть использованы в качестве биомаркеров, позволяющих точно диагностировать наличие патологических клеток, и доставляющих активное вещество к биомишени [1].

Модификация молекулы красителя по центральному полиметиновому линкеру позволяет улучшить целевые свойства красителя как флуорофора. Так, показано, что индотрикарбоцианины с конформационно закрепленным полиметиновым линкером обладают большей фотостабильностью. В данной работе был осуществлен синтез серии несимметричных индотрикарбоцианинов с конформационно закрепленным полиметиновым линкером, сочетающие гидрофильные группы и функциональные группы, предназначенные для дальнейшей модификации с целью создания конъюгатов «drug-delivery» для онкопрепаратов.

Работа выполнена при поддержке РНФ №14-13-00698.



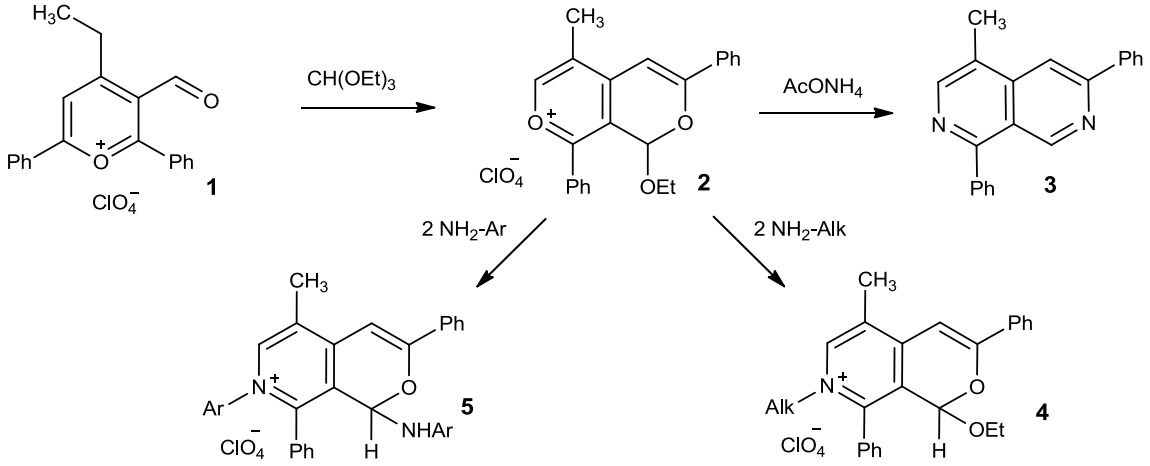
Список литературы

[1] M. Subedi, I. Minn, J. Chen, Y.H. Kim, Y.W.Jung, M.G. Pomper, Y. Byun. Eur. J. Med. Chem. 2016, 118, 208-218.

Синтез солей 4-алкил-3-формилпирилия и исследование реакций катионов пирано[3,4-c]пирилия

Крачковская А.В.
Южный Федеральный Университет, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: lieneke.krachkovsky@gmail.com

Обнаружена неожиданная реакция соли 4-этил-3-формилпирилия **1** с триэтилортоформиатом. Исходный перхлорат 4-этил-3-формилпирилия **1** был получен аналогично соответствующему 4-фенилпроизводному по методу [1].



Электрофильная активация алкильной группы катионом формилпирилия **1** приводит к увеличению её С-Н-кислотности. Конденсация соединения **1** с триэтилортоформиатом по метиленовому фрагменту этильной группы сопровождается домино-процессом присоединения-отщепления этанола и приводит к необычной рециклизации исходного катиона в бициклический перхлорат пирано[3,4-c]пирилия **2**, содержащий фенильные заместители в

разных пирановых кольцах. Строение полученного перхлората доказано методом РСА, а его образование объяснено методами квантовой химии – согласно расчётам превращение является экзотермическим процессом. Оба кольца бициклического соединения **2** способны к обмену кислорода на азот под действием ацетата аммония, что приводит к рециклизации структуры **2** в 2,7-нафтиридин **3** без скелетной перегруппировки. Структура соединения **3** определена методом РСА. При действии на перхлорат пирано[3,4-c]пирилия двух моль алифатического амина образуются перхлораты N-алкил пирано[3,4-c]пиридиния **4**. В случае использования ароматического амина наблюдается замещение этокси-группы с образованием соединений **5**. Строение продуктов доказано методом ЯМР с использованием корреляционных методик.

Список литературы

[1] Суздалев К.Ф., Коблик А.В. // Химия гетероциклических соединений. 1990. Т. 26. С. 509.

Создание симметричных бисхромофорных карбоцианинов с гидрофильными заместителями различной природы

Кривелева А.С., Шмыкова А.М., Виноградов Д.С., Подругина Т.А., Зефиров Н.С.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: Anutakriveleva@yandex.ru

В настоящее время актуальной является задача создания новых типов красителей, которые удовлетворяли бы требованиям, необходимым для их применения в биологии и медицине в качестве биомаркеров. Одно из перспективных направлений — это синтез бисхромофоров индокарбоцианинового ряда. Круг этих соединений невелик и в современной литературе представлен ограниченно. [1,2]

В рамках данной работы были получены не описанные ранее симметричные карбоцианиновые красители путем сочетания биспирролленинового и бензиндолининового фрагментов, связанных триметиновыми линкерами и содержащие гидрофильные и липофильные заместители при атомах азота. С целью выявления соединения-лидера для создания биомаркеров в конечных соединениях варьировался характер гидрофильного заместителя (рис. 1).

Работа выполнена при поддержке РНФ №14-13-00698.

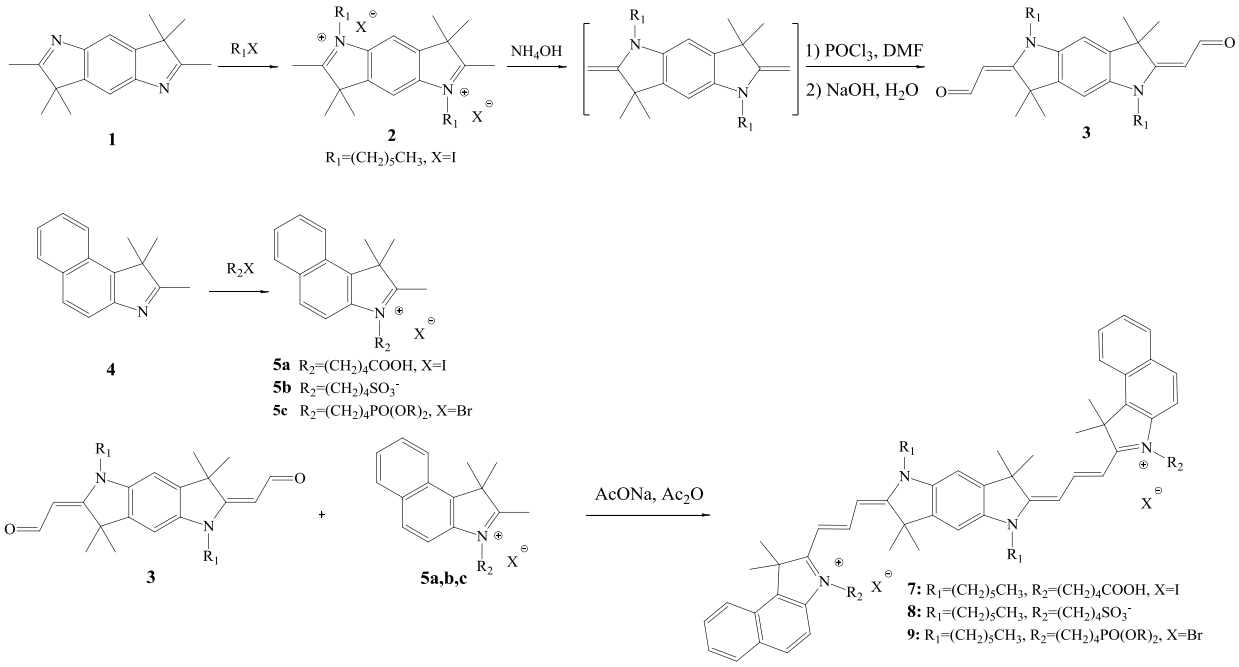


Рис. 1. Схема синтеза.

Список литературы

[1] Klochko O.P., Fedyunyayeva I.A., Khabuseva S.U., Semenova O.M., Terpetschnig E.A., Patsenker L.D. // Dyes and Pigments. 2010. V. 85. P. 7-15.
[2] Патент № US 2007/0281363.

Реакции конденсации N-фенилэтаноламина и его аренхромтрикарбонильного аналога с простейшими альдегидами

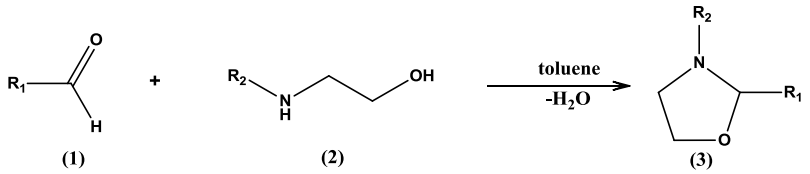
Крылова Н.А., Гришина Н.Ю., Сазонова Е.В., Артемов А.Н.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: lukovka-94@yandex.ru

Гетероциклические соединения представляют собой большой класс природных и синтетических органических веществ, активно применяемых человеком в фармакологии, медицине, сельском хозяйстве и других сферах. Получение новых представителей такого класса гетероциклов, как оксазолидины, с помощью реакции конденсации β-замещенных аминоспиртов и альдегидов явилось целью настоящей работы.

В качестве карбонилсодержащих соединений для проведения реакций конденсации нами были выбраны параформальдегид (**1a**) и ацетальдегид (**1b**), β-аминоспиртами служили N-фенилэтаноламин (**2a**) и его аренхромтрикарбонильный аналог (**2b**). Реакции между альдегидами и

аминоспиртами протекали в среде толуола при 120°С и приводили к образованию оксазолидинов **3a-d** в соответствии со схемой 1:

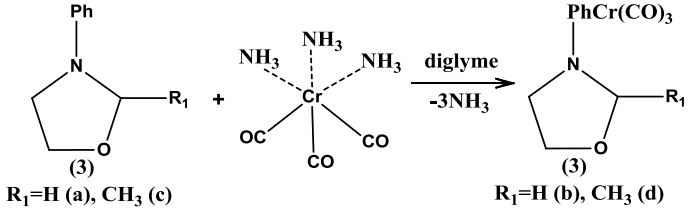
Схема 1



R_1=H, R_2=Ph (**a**), R_1=H, R_2=$PhCr(CO)_3$ (**b**), R_1=CH_3, R_2=Ph (**c**), R_1=CH_3, R_2=$PhCr(CO)_3$ (**d**)

Оксазолидины **3b** и **3d** были получены нами также встречными синтезами, протекающими в два этапа: 1) синтез реакцией конденсации оксазолидинов, не содержащих металлических фрагментов; 2) их последующее взаимодействие с комплексом $(NH_3)_3Cr(CO)_3$ (схема 2):

Схема 2



Полученные оксазолидины выделены в чистом виде. Их строение и состав доказаны такими методами как ВЭЖХ, УФ-, ИК-, ЯМР ^{1}Н-спектроскопия, масс-спектрометрия, РСА. При этом установлена полная идентичность аренхромтрикарбонилсодержащих оксазолидинов, полученных методом конденсации аминоспирта с альдегидом и двухстадийным синтезом.

Работа выполнена в рамках проектной части госзадания Минобрнауки РФ.

Структурообразование водных растворов крахмала с гуматом натрия

Жакина А.Х., Амирханова А.К., Кудайберген Г.К.
ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», Караганда, Казахстан
E-mail:gulshahar90@mail.ru

Исследования по структурообразованию полимерных комплексов с гуминовыми соединениями – биополимерами с уникальным строением, составом и свойствами, обладающих высокой полифункциональностью имеют широкие перспективы для создания нового класса композиционных материалов и применения их в различных областях промышленности. Особый интерес представляет изучение особенностей процессов структурообразования водного раствора желирующего полимера в присутствии модифицирующих добавок гумата натрия в зависимости от концентрации добавки.

Нами изучены особенности структурообразования смешанных систем, в которых основным компонентом является желирующий полимер (крахмал), а гумат

натрия является модификатором, содержание которого варьировали от 2 до 10 мас. % по отношению к основному полимеру. Гумат натрия вводился в водный раствор желирующего полимера в сухом виде. Концентрация желирующего полимера (крахмала) составляла 0,5%, время выдержки смеси составляло от 0,5 до 4 суток. Во всех случаях образуются гомогенные устойчивые смеси, не расслаивающиеся и со временем структурирующиеся с образованием студней.

С повышением содержания гумата в смеси увеличивается время гелеобразования водного раствора крахмала, снижаются предельное напряжение сдвига и температура плавления смесей. В лабораторных условиях оценены вязкостные характеристики полученных смесей на капиллярном вискозиметре ВПЖ – 4. Структурообразование всех полимерных смесей с течением времени, протекает с нарастанием относительной вязкости, что свидетельствует о протекании процессов ассоциации и формировании пространственных структур в результате межмолекулярных взаимодействий, что в конечном итоге приводит к образованию гелей. Отмечено линейное повышение вязкости смесей во времени для всех выбранных концентраций гумата. Однако, с повышением концентрации гумата натрия в полимерном комплексе, относительная вязкость гелей для всех рассматриваемых составов линейно снижается. Причем, чем выше концентрация гумата, тем больше снижение вязкости. Предположено, что это снижение связано с проявлением поверхностно-активных свойств гуматов.

Таким образом, показано, что гумат натрия как полифункциональный амфифильный полимер с высокими поверхностно-активными свойствами, способен образовывать поликомплексы с крахмалом. При этом гумат натрия замедляет гелеобразование, снижает реологические свойства, прочность при сдвиге, температуру плавления и увеличивает время гелеобразования.

Работа была выполнена при поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан грант № 4864/ГФ4.

Взаимодействие пероксида водорода с тиомочевиной или её оксидами в присутствии терефталевой кислоты

Кузнецова А.А., Власова Е.А., Головашова Е. С., Макаров С.В.
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Россия
E-mail: AlenaKuznec@yandex.ru

Известно, что тиомочевина применяется в качестве ловушки гидроксил-радикалов. В работе [1] показано, однако, что в кислых средах тиомочевина не только не уменьшает содержание гидроксильных радикалов, как ожидалось на основании данных предыдущих исследований [2], а, наоборот, увеличивает их концентрацию.

В настоящей работе для определения возможности возникновения гидроксильных радикалов в водных растворах пероксида водорода и тиомочевины (или ее ди- и триоксидов) использовалась реакция гидроксилирования терефталевой кислоты. Установлено, что в этих смесях медленно образуется обладающая флуоресцентными свойствами гидрокситерефталевая кислота. Предложен механизм реакции гидроксилирования, включающий стадии образования продуктов реакции тиомочевины и пероксида водорода и разложения оксидов тиомочевины – цианамида и дициандиамида, которые активируют пероксид водорода. Показано, что, в зависимости от условий, тиомочевина и ее ди- и триоксиды могут выступать как в роли ловушки гидроксильных радикалов, так и способствовать их образованию в водных растворах.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 16-03-00162) и Министерства образования и науки России.

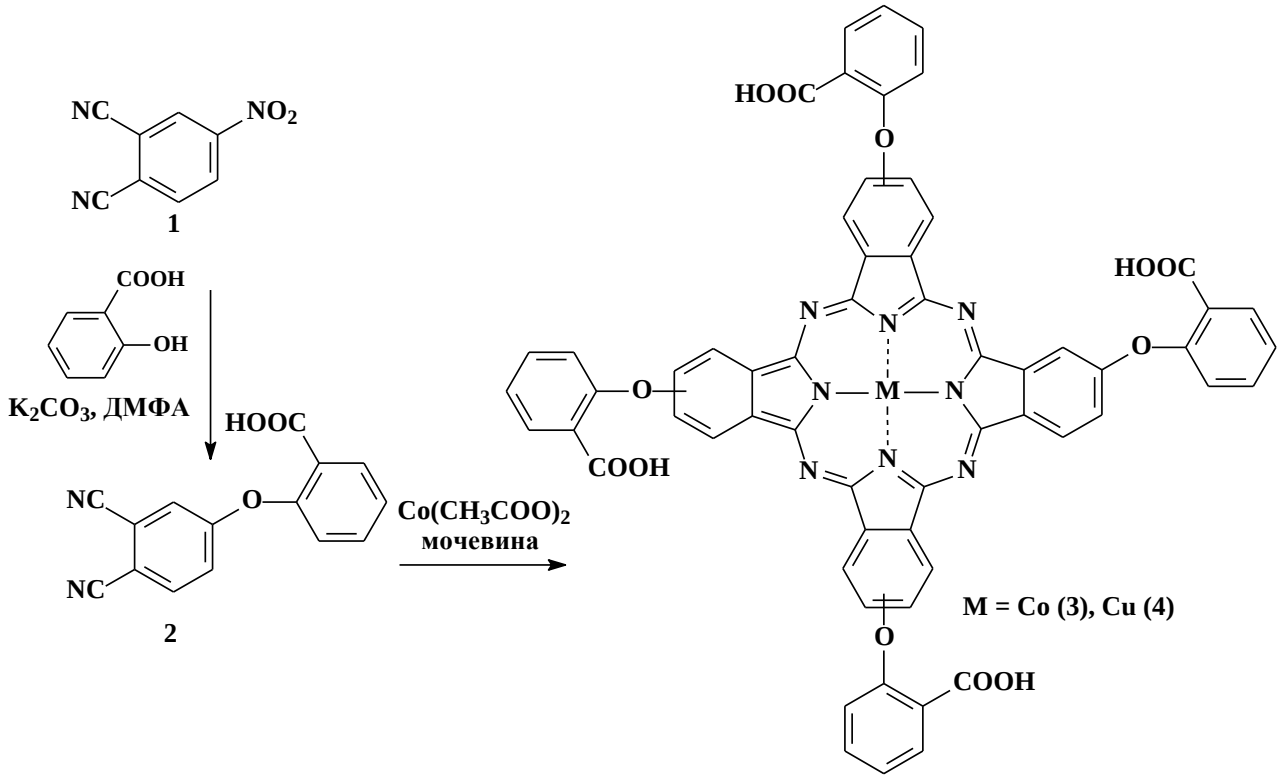
Список литературы

[1] E. K. Lou, P. Cathro, V. Marino, F. Damiani, G. S. Heithersay, J. Endod., 2016, 42, 1126-1130.
[2] D. S. Farmer, P. Burcham, P. D. Marin, Aust. Dent., 2006, 51, 146-152.
[3] M. Saran, K. H. Summer, Free Radic. Res., 1999, 31 (5), 429-436.

Тетразамещенные фталоцианины, содержащие фрагменты салициловой кислоты

Кузнецова Д.А., Тихомирова Т.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П.
Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ МГЦ, Иваново, Россия
E-mail: tararjkina@mail.ru

Среди многообразия замещенных фталоцианинов особую группу составляют карбоксизамещенные фталоцианины. Подобные соединения в виде солей щелочных металлов прекрасно растворимы в воде, что существенно расширяет области их возможного применения, например, в качестве катализаторов сероочистки и в фотодинамической и каталитической терапии онкологических заболеваний. В этой связи целью данной работы является синтез и исследование свойств 2-(3,4-дицианофенокси)бензойной кислоты (**2**) и фталоцианинов кобальта (**3**) и меди (**4**) на ее основе.



Схема

С привлечением реакции нуклеофильного замещения нитрогруппы в 4-нитрофталонитриле на остаток салициловой кислоты получили 2-(3,4-дицианофенокси)бензойную кислоту (**2**). Синтез соответствующих металлокомплексов (**3, 4**) проводили темплатной конденсацией с ацетатами кобальта и меди в присутствии мочевины при температуре 180-190^{o}C (схема).

Изучены спектральные характеристики синтезированных фталоцианинов в различных растворителях.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ.

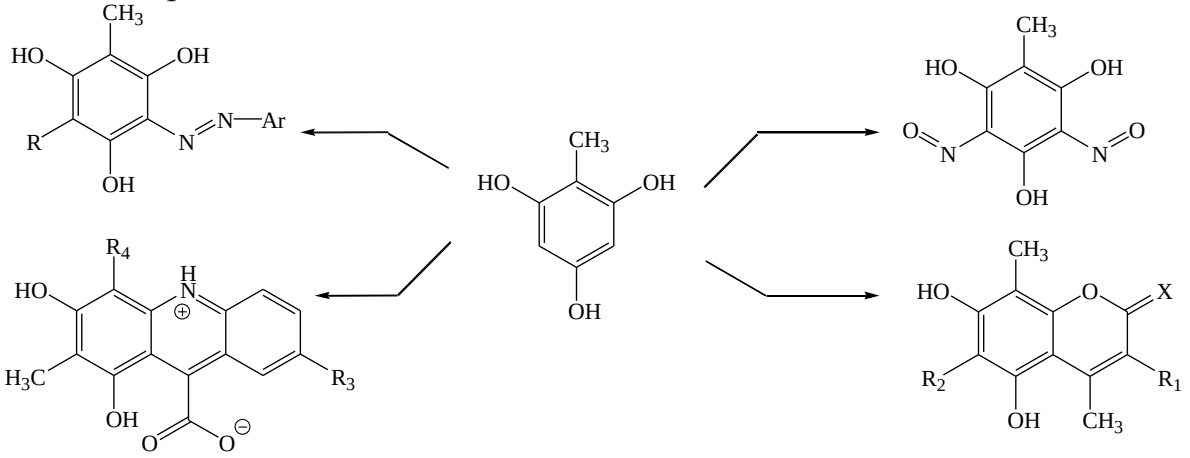
Синтез полифункциональных органических соединений на основе 2,4,6-тригидрокситолуола

Кузнецов Д.Н., Кобраков К.И.
Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина, Москва, Россия
E-mail: occd@mail.ru

В ходе работ по разработке методов химической трансформации 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ), подлежащего конверсии в ИОХ РАН был разработан технологически и экономически приемлемый метод получения 2,4,6-тригидрокситолуола (метилфлороглюцина, МФГ), сделавший его доступным химическим реагентом [1].

Проведенные нами в последние годы исследования показали, что МФГ обладает высокой и специфической реакционной способностью, что делает его перспективным прекурсором в синтезе полифункциональных органических соединений разнообразного строения.

В докладе приведены результаты проведенных нами исследований реакций электрофильного замещения и циклоконденсаций, а также химических превращений синтезированных продуктов. Структуры некоторых полученных соединений приведены на схеме.



Где: R = N=N-Ar, H, N=O; $\mathbf{R_1}$ = H, Ar, Br, -N=N-Ar; $\mathbf{R_2}$ = COOH, -N=N-Ar, Br; $\mathbf{R_3}$ = H, CH_3, Br; $\mathbf{R_4}$ = H, Br; **X** = O, $NH^+HSO_4^-$

Среди синтезированных соединений найдены эффективные красители и пигменты (в том числе обладающие флуоресцентными свойствам), антиокисданты, биологически-активные соединения, хелатирующие агенты.

Список литературы

[1] Патент РФ 2292329. Способ получения 2,4,6-тригидрокситолуола / С.А. Шевелев, А.Х. Шахнес, С.С. Воробьев; заявитель Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, опубл. 27.01.2007.

Синтез фотоактивных противоопухолевых конъюгатов на основе природных порфиринов и различных углеводов

Кузьмина Н.С.[1], Нючев А.В.[1], Отвагин В.Ф.[1], Койфман О.И.[2], Федоров А.Ю.[1]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*НИИ химии макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия*
E-mail: votvagin@yandex.ru

Разработана стратегия синтеза гибридных фотоактивных конъюгатов, содержащих в своём составе фрагменты диметилхлорина-e_6 и 4-ариламинохиназолина [1]. С применением разработанной стратегии получены водорастворимые конъюгаты на основе металлокомплексов природных порфиринов и некоторых углеводов (рис. 1.).

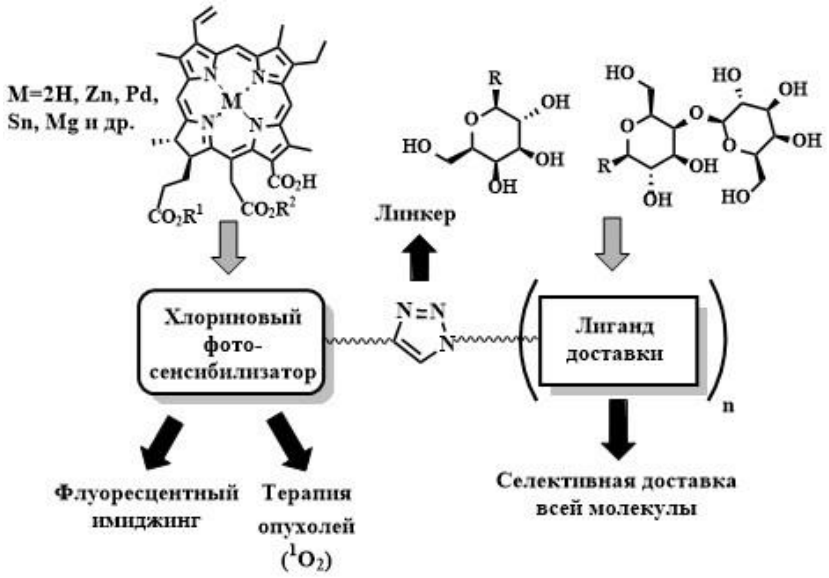


Рис.1.

Предложенные методики синтеза и полученные конъюгаты могут стать основой для создания комбинированных таргетных препаратов диагностического и/или терапевтического назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00464 А).

Список литературы

[1] A.V. Nyuchev, V.F. Otvagin, A.E. Gavryushin, Y.I. Romanenko, O.I. Koifman, D.V. Belykh, H.-G. Schmalz, A.Yu. Fedorov. Synthesis of chlorin-(arylamino)quinazoline hybrids as models for multifunctional drug development. *Synthesis*, 2015, *47*, 3717–3726.

Квантово-химическое исследование производных индазола

Курбатова Е.А.[1], Кустова Т.П.[1], Лисихин Г.Л.[2]
[1]*Ивановский государственный университет, Иваново*
E-mail: ya.katrynka@yandex.ru
[2]*Экспертно-криминалистический центр УМВД России по Ивановской области, Иваново*

В органической химии к числу наиболее важных гетероциклических систем относится индол. Близкой к нему по строению молекулой является индазол, производные которого представляют особый интерес для синтеза наркотических и психотропных веществ. Химики-синтетики на основе гетероциклической системы индазола получают вещества различной структуры, тем самым пытаясь варьировать их свойства.

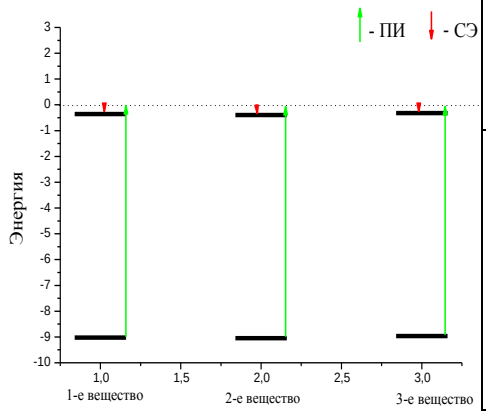
В данной работе представлены три структуры (1-3) наркотических веществ и выполнен расчет энергий их граничных молекулярных орбиталей (рис.).

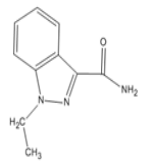
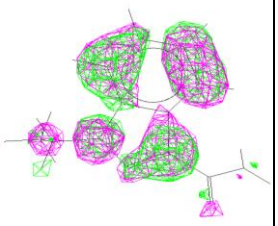
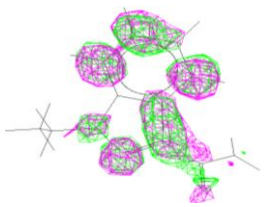
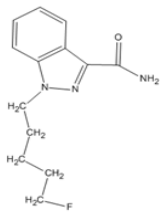
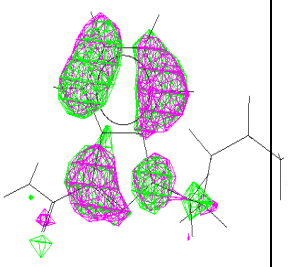
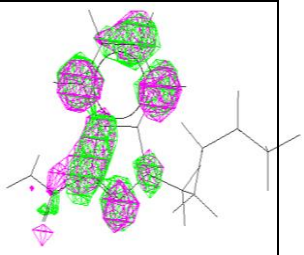
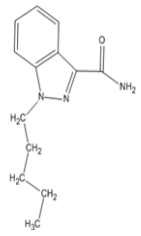
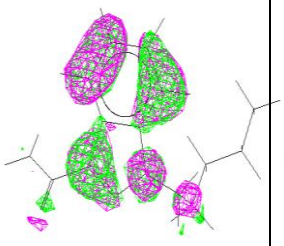
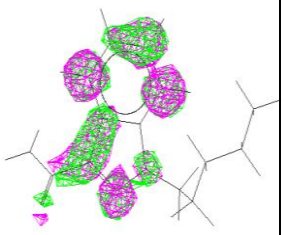
Квантово-химические расчеты показали, что введение в остов индазола различных радикалов не приводит к изменению окислительно-восстановительных свойств субстрата. Исходя из этого, можно предположить, что и биологическая активность наркотических и психотропных веществ существенно не изменится.

№	Энергия ВЗМО, эВ	Энергия НСМО, эВ
1	-9,027	-0,357
2	-9,044	-0,391
3	-8,960	-0,316

Диаграмма энергий ВЗМО и НСМО

ПИ – потенциал ионизации,
СЭ – сродство к электрону



Структура веществ	ВЗМО	НСМО
1 		
2 		
3 		

Введение полифторированных алкилбензолов в реакцию с оксидом углерода(II) в условиях катализа SbF_5

Курзенков И.В.
Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: kurz@nioch.nsc.ru

Для различных соединений углеводородного ряда широко распространены реакции карбонилирования в кислотных системах, протекающие через присоединение молекулы CO к генерируемым из этих соединений катионам. В то же время, несмотря на большое количество реакций полифторированных катионов, примеры вовлечения их в реакцию карбонилирования до недавнего времени отсутствовали [1].

Нами найдено, что полифторированные алкилбензолы вступают в процесс карбонилирования, катализируемый кислотой Льюиса (SbF_5) и протекающий в мягких условиях (давление CO 1 атм, комнатная температура).

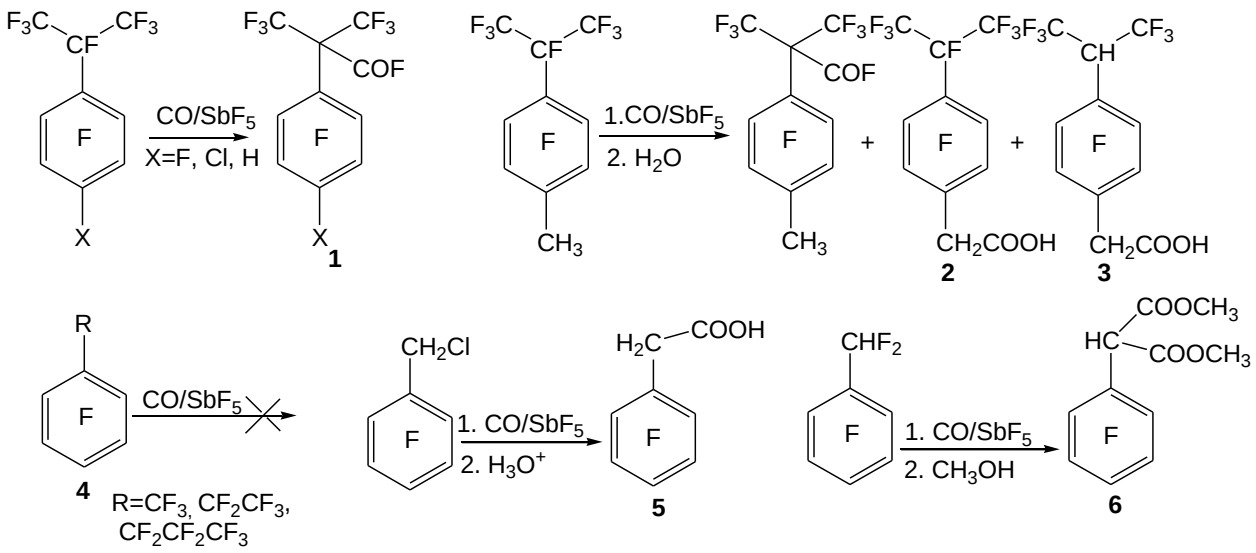
Синтезированы 4-X-перфторизопропилбензолы (X = F, Cl, H, CH_3) и изучено их поведение в системе CO–SbF_5. Показано, что они вступают в реакцию карбонилирования, давая фторангидриды (1). Кроме того, соединение с X=CH_3 дает еще два продукта, соответствующих карбонилированию по метильной группе (2,3). Выявлено, что скорость реакции в процессе карбонилирования зависит от природы заместителя X и возрастает с увеличением его донорной способности. Субстрат с X=CF_3 не дает продуктов карбонилирования.

В то же время перфторалкилбензолы в реакцию с CO–SbF5 в аналогичных условиях не вступают (4).

В отличие от перфтортолуола, производные метилпентафторбензола, содержащие один или два атома галогена в метильной группе вступают в реакцию, давая продукты моно- и дикарбонилирования, соответственно (5,6).

Обнаруженные реакции являются первым примером карбонилирования полифторированных алкилбензолов в кислотных системах.

Научный руководитель: к.х.н. Зонов Ярослав Викторович.



Список литературы

[1] Zonov Ya. V., Karpov V. M., Platonov V. E. J. Fluorine Chem. 2014, *162*, 71.

Контролируемый синтез высокомолекулярного полиакрилонитрила и сополимеров на его основе

Курочкина Д.Ю., Гришин И.Д.
Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: Dk-chem@mail.ru

Акрилонитрил – важное исходное сырье для производства углеродных волокон, широко применяемых в высокотехнологичных областях промышленности. Высокое значение среднечисленной молекулярной массы (ММ) и низкое значение коэффициента полидисперсности – основные требования, предъявляемые к (со)полимерам на основе акрилонитрила, служащим сырьем для качественного углеволокна.

Полимеры с отмеченными характеристиками могут быть получены методами контролируемой радикальной полимеризации (КРП). Одним из наиболее эффективных и широко используемых методов КРП, позволяющим проводить получение полимеров на основе широкого круга мономеров в «мягких» условиях является радикальная полимеризация с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization – ATRP).

В данной работе изучена возможность применения систем на основе комплексов меди для получения гомо- и сополимеров акрилонитрила, применимых в качестве основы для производства углеродного волокна. Установлено, что системы на основе галогенидов меди(I) в сочетании с азотсодержащими лигандами способны инициировать полимеризацию акрилонитрила по указанному механизму и проводить ее до высоких конверсий.

Каталитические системы на основе бромида меди(I) и трис[(2-пиридил)метил]амина в сочетании с глюкозой, изопропиламином или аскорбиновой кислотой в качестве восстановителей катализатора оказались высокоэффективными с точки зрения получения полиакрилонитрила с заданным значением молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением (до 1.5). Полимеризация протекает до высоких конверсий, при этом отмечается линейный рост значений ММ. Значения молекулярных масс полученных полимеров хорошо согласуются с теоретическими значениями.

Предложенная система была использована для получения сополимеров акрилонитрила с метилакрилатом и диметиловым эфиром итаконовой кислоты. Калориметрические исследования полученных образцов показали, что присутствие сомономеров сглаживает экзотермический эффект при температурной обработке полимера, что положительно сказывается на качестве получаемого волокна.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации (проект № МК-1142.2017.3).

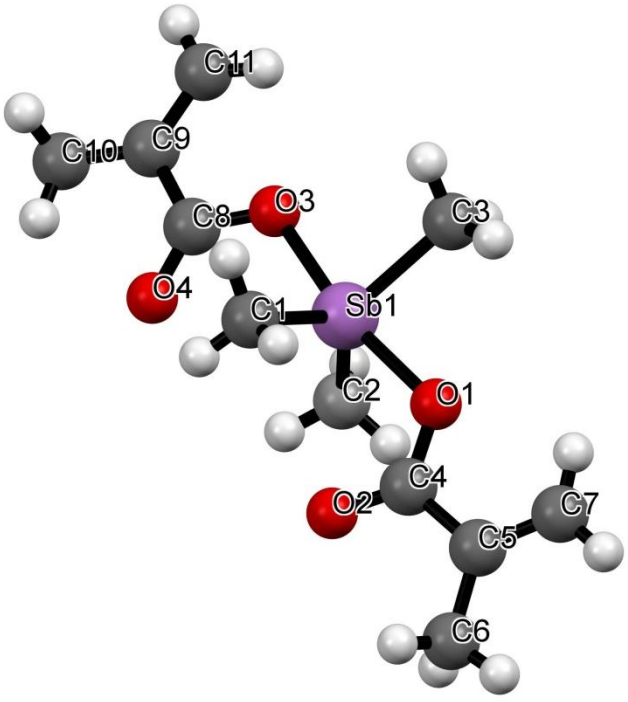
Диметакрилат триметилсурьмы как новая добавка к полимерным сцинтилляторам

Лаханина Е.А., Андреев П.В., Гущин А.В.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: liza-lakhanina@mail.ru

На сегодняшний день сцинтилляторы нынешнего поколения не способны длительно сохранять работоспособность в условиях протонных потоков высокой мощности, реализованных на адронном суперколлайдере. Происходящее помутнение сцинтиллятора приводит к выходу из строя детектора, замена которого требует дорогостоящих периодических остановок всего ускорителя. Решением данной проблемы может стать введение в сцинтиллятор вещества с высоким содержанием металла переменной валентности. Примером может являться диметакрилат триметилсурьмы (ДМтТМС).

Синтез диметакрилата триметилсурьмы проводился в вакууме при комнатной температуре в растворе толуола по следующей схеме:

$$2CH_2=C(Me)COOH + Me_3Sb + Me_3COOH \rightarrow Me_3Sb(CO_2C(Me)=CH_2)_2 + Me_3COH + H_2O$$



Строение полученного соединения изучено методом рентгеноструктурного анализа, согласно которому ДМтТМС кристаллизуется в пространственной группе Pbca ромбической сингонии. Параметры элементарной ячейки *a*, *b*, *c* равны 11.4957(6), 11.2958(5), 23.1181(14) Å соответственно. Чистота продукта была подтверждена количественным элементным анализом (найдено: 38.97% C, 5.58% H, вычислено: 39.17% C, 5.64% H).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-33-00752 мол_а).

Модификация целлюлозосодержащих материалов сополимерами глицидилметакрилата и алкилметакрилатов для придания супергидрофобных свойств

Ле Д.М., Климов В.В., Брюзгин Е.В., Навроцкий А.В.
Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия
E-mail: ducmanh89@gmail.com

Целлюлозосодержащие материалы широко применяются в повседневной жизни и технике. Однако ряд недостатков этих материалов, таких как низкая влагостойкость, легкое смачивание водой и загрязнение ограничивают их более широкое применение. Одним из возможных путей решения данной проблемы является модификация поверхности материалов полимерами для придания водоотталкивающих свойств. В данной работе предлагается модификация хлопчатобумажной ткани (ХБТ) и древесноволокнистой плиты (ДВП) сополимерами глицидилметакрилата (ГМА) и алкил-, фторалкилметакрилатов. При этом реакционноспособные эпоксидные группы ГМА обеспечивают функцию «якоря» при взаимодействии с функциональными группами субстрата, а фторалкильные и углеводородные заместители обеспечивают снижение поверхностной энергии, что является необходимым для придания гидрофобных свойств. Таким образом, целью данной работы является модификация целлюлозосодержащих материалов сополимерами ГМА и алкил-, фторалкилметакрилатов для придания супергидрофобных свойств.

Сополимеры ГМА и алкил-, фторалкилметакрилатов охарактеризованы методами элементного анализа и гель-проникающей хроматографии. Гидрофобные свойства ткани оценены путем измерения углов смачивания при длительных контактах капель воды, растворов щелочи, кислоты или соли с поверхностью модифицированного материала. Устойчивость гидрофобных покрытий ткани к химчистке оценивалась по ГОСТ 9733.13-83. Свойства модифицированной ДВП исследованы по ГОСТ 19592-80.

Модификация ХБТ сополимерами ГМА и алкил-, фторалкилметакрилатов позволяет придать поверхности супергидрофобные свойства с углами смачивания до 165°. При этом ткань сохраняет паропроницаемость наряду с уменьшением водопоглощения до 11% (по стандарту AATCC 22-2005). Полученные гидрофобные полимерные покрытия устойчивы к действию агрессивных сред – водным растворам кислот, щелочей, солей и к химчистке с сохранением супергидрофобных свойств.

Модификация ДВП позволяет получить гидрофобные покрытия с контактными углами до 120° и 160° на лицевой и обратной стороне соответственно, снижает водопоглощение и препятствует набуханию по толщине, т.е. позволяет получить материал с улучшенной водостойкостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 15-03-00717, 16-29-05364.

Органический сокристалл ципрофлоксацина с барбитуровой кислотой

Лесников М.К., Головнев Н.Н.
Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
E-mail: maximici@bk.ru

Синтез органических сокристаллов с полезными свойствами является одним из перспективных направлений в современной инженерии кристаллов. Особенно актуальным является получение сокристаллов на основе активных фармацевтически ингредиентов (API). Солевые органические сокристаллы часто обладают улучшенными фармакологическими и фармакокинетическими свойствами по сравнению с исходными субстанциями и их солями. Примером таких веществ могут служить сокристаллы фторхинолонов с барбитуровыми кислотами [1].

Фторхинолоны – класс лекарственных веществ, применяемых в медицине при лечении болезней, вызываемых бактериями. Обладая бактерицидным эффектом они ингибируют жизненно важные ферменты в микробной клетке, тем самым нарушая синтез ДНК, что приводит к гибели бактерии.

Ципрофлоксацин (1-циклопропил-6-фтор-4-оксо-7-пиперазин-1-ил-хинолин-3-карбоновая кислота) – высокоэффективный антибактериальный препарат, относящийся к группе фторхтнолонов второго поколения.

Барбитуровая кислота (H_2BA) – соединение класса уреидов, имеющее состав $C_4H_4N_2O_3$. Она является ключевым соединением для получения её производных, обладающих успокаивающим и снотворным действием.

Цель работы – получение солевого органического сокристалла ципрофлоксацина с барбитуровой кислотой, установление структуры, изучение его термических и ИК-спектроскопических свойств.

Соединение $CfH_2^+(Hba^-)\cdot H_2ba\cdot 3H_2O$ получено при взаимодействии гидрохлорида ципрофлоксацина ($CfH\cdot HCl$) с H_2BA в мольном соотношении 1:2 при pH=4. Светло-желтый кристаллический осадок был выделен в результате выдерживания раствора при температуре 2°C в течение двух суток.

Методом РСА установлено, что в соединении $CfH_2^+(Hba^-)\cdot H_2ba\cdot 3H_2O$ каждый из ионов CfH_2^+ связан с Hba^- или H_2ba единственной водородной связью N1—H...O. Структура дополнительно стабилизирована межмолекулярными водородными связями и π–π взаимодействиями между кольцами Hba^- и CfH_2^+, а так же между двумя кольцами CfH_2^+. ИК-спектроскопические данные подтверждают результаты РСА.

Изучено термическое разложение соединений, которое включает стадии дегидратации и окисления органического компонента.

Список литературы

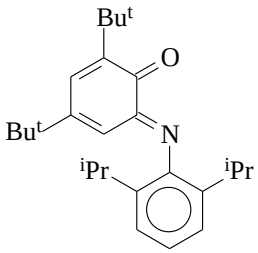
[1] Тюкавкина Н. А. Биоорганическая химия / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков. – М.: Медицина, 1991. – 528 с.

Полимеризация виниловых мономеров в присутствии 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-диизопропилфенил)-*о*-иминохинона

Лизякина О.С.[1], Ваганова Л.Б.[1],Чегерев М.Г. [2], Пискунов А.В.[2], Гришин Д.Ф.[1]
[1] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2] *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: oksana.94.02@mail.ru

Парамагнитный комплекс олова(IV) на основе 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-диизопропилфенил)-*о*-иминобензохинона способен проводить полимеризацию (мет)акриловых эфиров и стирола в режиме обратимого ингибирования [1].

Целью данной работы явилось изучение влияния ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-диизопропилфенил)-*о*-иминохинона ***(imQ)*** в индивидуальном состоянии на процессы полимеризации различных виниловых мономеров, инициируемые динитрилом азоизомасляной кислоты ***(ДАК)***.



imQ

Установлено, что полимеризация метилакрилата и *н*-бутилакрилата при 50-90°С в присутствии imQ сопровождается гель-эффектом и периодом индукции. Образцы полиакрилатов полимодальны и обладают высокими значениями молекулярных масс.

Полимеризация метилметакрилата ***(ММА)*** и *н*-бутилметакрилата ***(БМА)*** при 70-90°С уже при соотношении imQ / ДАК, равном 1 к 1, проходит в безгелевом режиме. Выходы поли(мет)акрилатов остаются на уровне 80-90%. Зависимости среднечисленной молекулярной массы ***(ММ)*** образцов поли(мет)акрилатов от конверсии носят линейный характер. Значения коэффициентов полидисперсности ***(КП)*** в пределах ~ 1.5-2.0 для полиММА и ~ 1.3-1.5 для полиБМА.

При полимеризации стирола ***(СТ)*** скорость процесса снижается с увеличением концентрации imQ. При эквимольном соотношении imQ / ДАК выходы полимера достигают 80% при 110°С. При этом значения ММ полиСТ пропорционально возрастают с ростом конверсии во всем исследуемом интервале температур.

Полимеризация акрилонитрила и *N*-винилпирролидона и в массе, и в растворе при введении imQ характеризуется наличием периода индукции, однако молекулярно-массовые характеристики полимеров практически не изменяются относительно аналогичных характеристик для процессов с участием одного инициатора.

Таким образом, характер влияния imQ на кинетические закономерности полимеризации виниловых мономеров и молекулярно-массовые характеристики полимеров зависит от природы мономера.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 17-03-00498).

Список литературы

[1] Ваганова Л.Б. и др. // Изв. АН, Сер. хим., 2014, №3, С.740.

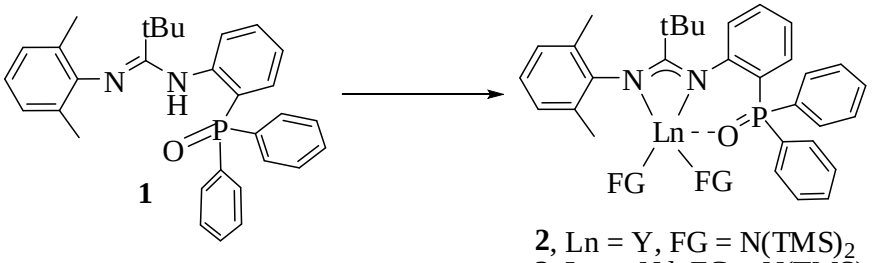
(Бис)амидные и (бис)тетраметилалюминатные комплексы редкоземельных элементов с тридентатным амидинатным лигандом. Синтез, строение и изучение каталитической активности в полимеризации изопрена

Линникова О.А.[1], Толпыгин А.О.[1], Черкасов А.В.[1], Трифонов А.А.[1, 2]
[1]*ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН г. Нижний Новгород, 603137 Тропинина, 49*
[2] *ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН г. Москва, 119334, ул. Вавилова, 28*
E-mail: lesek93@mail.ru

Амидные комплексы редкоземельных элементов привлекают значительный интерес ученых благодаря своей высокой реакционной способности. К настоящему времени, амидные комплексы РЗМ нашли широкое применение в качестве инициаторов полимеризации большого числа мономеров, таких как этилен, стирол, метилметакрилат, и циклических эфиров. Однако неожиданным является тот факт, что, в отличие от алкильных комплексов, амидные производные РЗЭ являются малоизученными инициаторами стереоселективной полимеризации изопрена.

Ранее [1] нами была разработана методика синтеза тридентатного амидинатного лиганда 2-(P(O)Ph_2)PhNHC(*t*Bu)(2,6-$Me_2C_6H_3$). Установлено, что диалкильные комплексы на его основе проявляют очень высокую активность и *цис*-1, 4 селективность (до 96.6%) в полимеризации изопрена.

С целью изучить влияние “уходящей” группы в комплексах РЗЭ на активность и региоселективность в полимеризации изопрена, а также чтобы иметь возможность исследовать каталитические возможности комплексов РЗЭ с большими величинами ионных радиусов (Nd, La), нами была получена серия новых диамидных 2-(P(O)Ph_2)PhNC(*t*Bu)(2,6-$Me_2C_6H_3$)Ln(N($SiMe_3$)$_2$)$_2$ Ln = Y(**2**), Nd(**3**), La(**4**) [2] комплексов РЗЭ, а также гетеробиметаллический тетраметилалюминатный комплекс неодима 2-(P(O)Ph_2)PhNC(*t*Bu)(2,6-$Me_2C_6H_3$)Nd[(μ-Me)$_2$$AlMe_2$]$_2$ (**5**).



2, Ln = Y, FG = N(TMS)$_2$
3, Ln = Nd, FG = N(TMS)$_2$
4, Ln = La, FG = N(TMS)$_2$
5, Ln = Nd, FG = $AlMe_4$

Установлено, что диамидные производные **2-4** в составе трехкомпонентных каталитических систем **2**–**4**/борат/AlR_3 (AlR_3 = Al*i*Bu_3, Al*i*Bu_2H; борат = [Ph_3C][B(C_6F_5)$_4$], [PhNHMe_2][B(C_6F_5)$_4$]) являются активными в

полимеризации изопрена и позволяют достичь количественной конверсии 1000 эквивалентов мономера за 1 час. Полученные образцы полиизопрена характеризуются полидисперсностью M_w/M_n = 1.29–2.12 и содержанием *цис*-1, 4 звеньев 38.6-88.7%. Кроме того нами было изучено влияние природы вводимого в каталитическую систему алюминийорганического сокатализатора, а также соотношения [Ln]/[AlR_3] на активность, регио- и стереоселективность в полимеризации изопрена.

Тетраметилалюминатный комплекс **5** способен инициировать полимеризацию изопрена в составе не только трех- **5**/борат/AlR_3 (AlR_3 = Al*i*Bu_3, Al*i*Bu_2H, $AlMe_3$; борат = $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$, $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$), но и двухкомпонентных **5**/борат каталитических систем, проявляя при этом схожую с диамидами **2-4** активность. Образцы полимеров, полученные с использованием биметаллического комплекса неодима **5**, обладают очень низкой полидисперсностью (M_w/M_n = 1.13-1.51).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 14-13-00742).

Список литературы

[1] A. O. Tolpygin, T. A. Glukhova, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, D. V. Aleksanyan, D. Cui, A. A. Trifonov, *Dalton Trans*, 2015, *44*, 16465.
[2] A. O. Tolpygin, O. A. Linnikova, T. A. Glukhova, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, A. A. Trifonov, *RSC Adv*, 2016, *6*, 17913.

Синтез 3-феноксидигидрофуран- и 3-фенилсульфонилдигидрофуран-2,5-дионов

Лищук В.А., Колобов А.В.
Ярославский государственный технический университет,
Ярославль, Россия
Lishchuk92@mail.ru

Модификация 16-членных макроциклических лактонов является перспективным направлением в области создания новых противопаразитарных препаратов. Так, ранее было показано, что активность гемисукцината авермектина B1 выше, чем у самого авермектина [1]. Поэтому представляет интерес создание широкого ряда структурных аналогов гемисукцината авермектина B1. Целью настоящей работы является разработка условий синтеза S-Ar и O-Ar замещённых ангидирдов янтарной кислоты, позволяющих получать соответствующие ацильные производные 16-членных макролидов. Синтез тиопроизводных ангидридов осуществляли тио-реакцией Михаэля из малеинового ангидрида и тиофенолов аналогично [2], в то время как подобную реакцию с фенолами осуществляли исходя из малеинимидов по модифицированной нами методике [3].

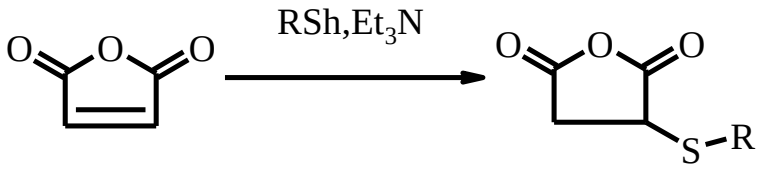


Рис. 1. Схема синтеза 3-фенилсульфонилдигидрофуран-2,5-дионов.

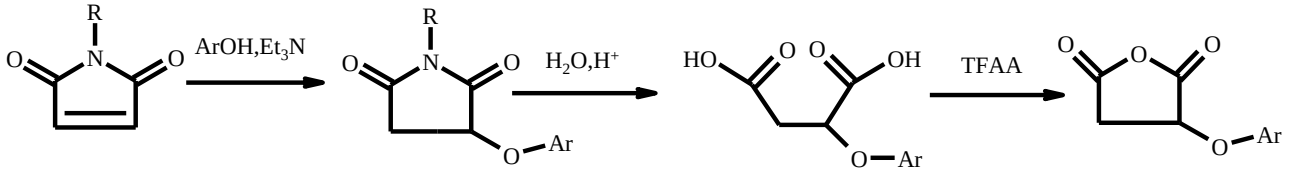


Рис. 2. Схема синтеза 3-феноксидигидрофуран-2,5-дионов.

Список литературы

[1] Заварзин И. В. Синтез 5-О-и 4”-О-ацилпроизводных авермектина /Заварзин И. В., Кулешова Е.С., Чернобурова Е.И., Шетинина М.А., Колобов А.В., Плахтинский В.В., Джафаров М.Х. //Известия РАН. Серия химическая. - 2014.No2.-С. 538-542.

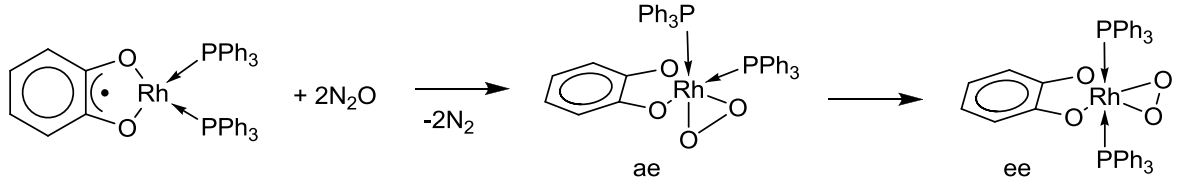
[2] Kaydos, J.A., Preparation of Dimethyl 2-(Phenylthio)maleate, Dimethyl 2-(Phenylthio)fumarate, and Their Sulfoxides. Kaydos, J.A., Smith, D.L. //J. Org. Chem. 1983, 48, 1096-1099.

[3] Pat. WO2010028862. Pyrrolidin-2-ones as HDM2 ligands/ C. Burdack, C. Kalinski, G. Ross, W. Lutz, V. Kazak. It is published 15.09.09 // – 172 p.

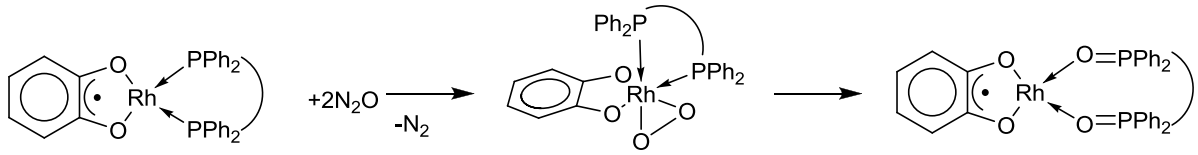
Окислительное присоединение к о-семихиноновым комплексам родия

Лоскутов Н.А., Кожанов К.А.
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии наук, Нижний Новгород, Россия.
E-mail: loskutovnikitajob@gmail.com

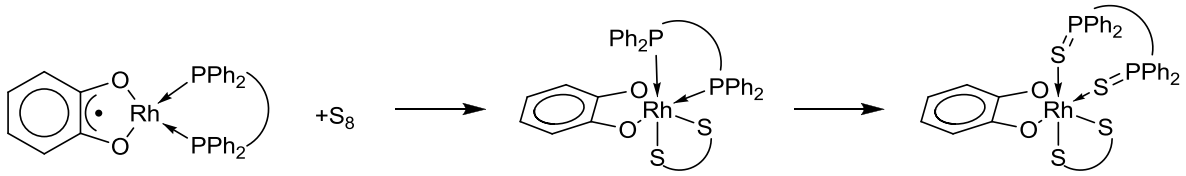
о-Семихиноновые комплексы родия с фосфиновыми лигандами $(R_3P)_2Rh(SQ)$ при взаимодействии с закисью азота (N_2O) образуют кислородные комплексы с апикально-экваториальным (ae) и экваториально-экваториальным (ee) расположением кислородного фрагмента.



При использовании хелатирующих фосфинов (biphep) образуется единственный ae-изомер с кислородом, который со временем трансформируется в плоско-квадратный комплекс с фосфин-оксидом.



Использование серы (S_8) в качестве субстрата в реакциях с (COD)Rh(SQ) (COD = 1,5-циклооктадиен), $(PPh_3)_2$Rh(SQ), (biphep)Rh(SQ) приводит к образованию полисульфидных производных. В случае COD образуется плоско-квадратный полисульфидный продукт (S_n)Rh(SQ). В случае PPh_3 первоначально образуется ee-изомер $(PPh_3)_2(S_n)$Rh(SQ), постепенно превращающийся в (S_n)Rh(SQ). В случае biphep происходит окисление фосфинового лиганда с образованием фосфиносульфидных комплексов.



Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 16-03-00844) и Президента РФ (грант НШ-7916.2016.3).

Влияние добавок органоборанов и п-хинонов на микроструктуру сополимеров стирола и метилакрилата

Лудин Д.В., Дукова С.В., Зотова О.С., Куликов Е.Е., Зайцев С.Д.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: dymass@rambler.ru

Тактичность относится к внутримолекулярному порядку макромолекул, под которой понимается последовательность конфигурационно повторяющихся звеньев в цепи сополимеров. Наиболее распространенным способом получения синдио- и изотактических сополимеров является ионно-координационная сополимеризация. Нами предложен способ получения сополимеров стирола и метилакрилата (МА) с тенденцией к изотактическому чередованию звеньев с использованием различных боралкилов и нафтохинона-1,4 (НХ).

На первом этапе нами были определены относительные активности мономеров при их сополимеризации в различных условиях. Показано, что введение органоборанов (Bu_3B, Et_3B) слабо влияет на константы сополимеризации. Использование системы Bu_3B – НХ не приводит к дополнительному повышению активности МА, т.к. для данной системы не реализуется эффект избирательной сольватации. Анализ статистического

распределения звеньев в триадах и пентадах показал, что сополимеризация стирола и МА в присутствии боралкилов отдельно и в комплексе с НХ может быть удовлетворительно описана в рамках модели Майо-Льюиса.

В отличие от линейного распределения мономерных звеньев, их пространственная конфигурация несколько изменяется. Анализ микроструктуры сополимеров показал, что при сополимеризаци в присутствии боралкилов и НХ увеличивается параметр *со*-изотактичности. Под данной величиной понимается вероятность образования изотактической триады в результате присоединения мономерного звена к изотактической диаде. Причиной образования изотактических триад может быть координационное взаимодействие радикала роста с молекулой органоборана. Показано, что увеличение концентрации борана с 0.80 мол.% до 2.10 мол.% дополнительно повышает параметр *со*-изотактичности. Повышение количества изотактических триад в сополимерах одинакового состава и молекулярной массы приводит к значительному снижению температуры стеклования(T_g). Сополимер стирола и МА, полученный традиционной радикальной сополимеризацией, с содержанием стирола $F_1 = 0.57$, имеет $T_g = 71$ºС. В случае использования 2.10 мол.% Et_3B в процессе синтеза, T_g сополимера снижается до 51ºС.

Влияние оксида железа (III) на синтез 2-нитродифенилового эфира

Люткин А.С., Орлов В.Ю.
Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия
E-mail: andrewstudent@rambler.ru

В настоящее время дифениловый эфир и его производные являются востребованными органическими соединениями, поскольку находят широкое применение во многих сферах жизнедеятельности человека.

Одним из самых эффективных способов получения веществ, содержащих дифенилоксидный фрагмент, является взаимодействие галогенбензолов с феноксид-анионами, формируемыми *in situ*. Ранее нами было показано промотирующее влияние оксида железа (III), полученного из сульфата железа, на процесс синтеза 4-нитродифенилового эфира [1].

В дальнейшем нами было исследовано влияние гематита на реакцию между фенолом и 2-нитрохлорбензолом в присутствии поташа и в среде апротонного биполярного растворителя (ДМФА).

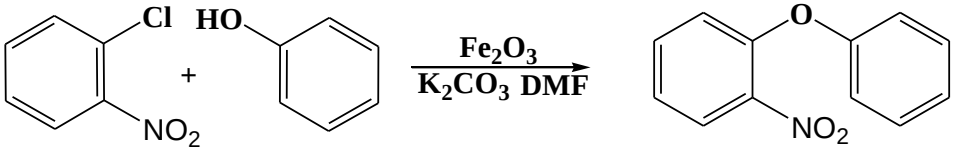


Рис. 1. Схема синтеза 2-нитродифенилового эфира.

Таблица 1. Влияние оксида железа (III), полученного из сульфата, на синтез 2-нитродифенилового эфира.

Время, мин	Конверсия продукта в присутствии Fe_2O_3, %	Конверсия продукта в отсутствии Fe_2O_3, %
30	11.1	2.6
90	79.4	36.0
150	87.6	52.0
210	94.8	61.6
270	96.4	67.9

Было выявлено, что применение твердофазной промотирующей добавки - гематита – в системе, содержащей 2-нитрохлорбензол-фенол-поташ, ускоряет протекание процесса получения 2-нитродифенилового эфира.

Список литературы

[1] Волков Е.М., Орлов В.Ю., Люткин А.С., Дворецкий Н.В. // Теоретические основы химической технологии. 2016, 50 (5), С. 580–588.

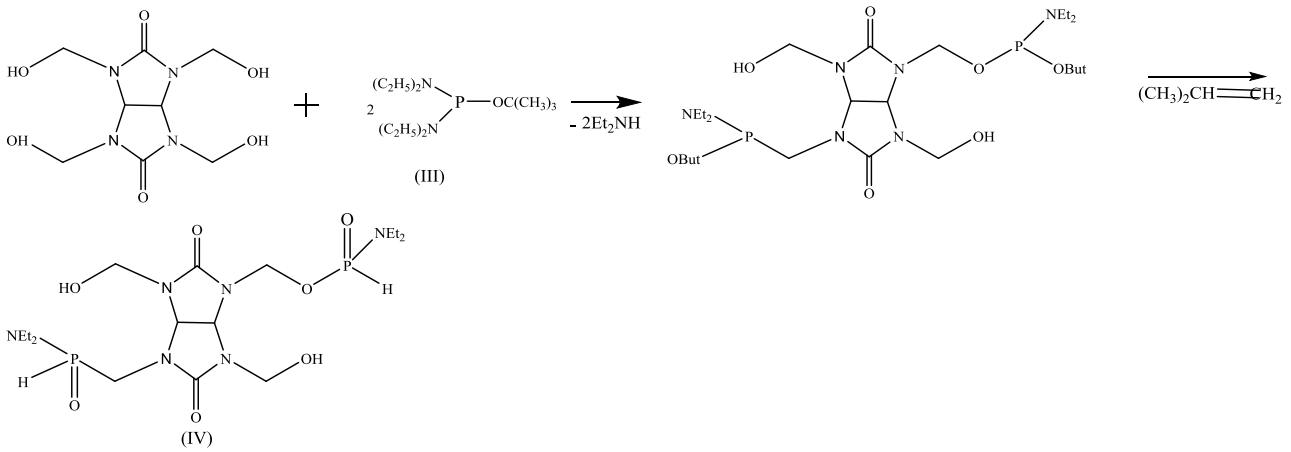
Синтез новых фосфорилированных производных тетра-N-метилолгликолурила

Салькеева Л.К., Тайшибекова Е.К., Сугралина Л.М.,
Минаева Е.В., Макин Б.К., Абайдильдин Т.А., Салькеева А.К.
Карагандинский Государственный Университет им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан
E-mail: lsalkeeva@mail.ru

Известно, что исследование свойств производных гликолурила - 2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-диона, являющегося представителем класса бициклических бисмочевин, остается одной из интенсивно развивающихся областей современной химии гетероциклических соединений. Литературные данные свидетельствуют о высокой практической значимости гликолурила и его производных [1-3].

Ранее нами была показана возможность фосфорилирования 2-амино-4-фенилтиазола [4] реакцией переамидирования тетраэтилдиамдо-трет-бутилфосфитом.

С целью дальнейшего изучения реакционной способности тетра-N-метилолгликолурила в реакциях фосфорилирования проведено взаимодействие тетра-N-метилолгликолурила с трехлористым фосфором.



Список литературы

[1] Бакибаев А. А., Горшкова В. К., Яговкин А. Ю., Филимонов В.Д., СаратиковА.С. // Хим.-фарм. ж. 1994. Т. 28. № 8. С.15.

[2] Wu F., Mandadapu V., Day A. I. Tetrahedron 2013. Vol. 69. Iss. 47. P. 9957.

[3] Grillona E., Galloa R., Pierrota M., Boileaub J., Wimmerb E. Tetrahedron Lett. 1988. Vol. 29. Iss. 9. P, 1015.

[4] Салькеева Л.К., Шибаева А.К., Бакибаев А.А., Тайшибекова Е.К., Минаева Е.В., Жортарова А.А., Салькеева А.К. // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 2. С. 344.

Синтез производного трифенилсурьмы с бутен-3-овой кислотой

Малеева А.И.[1], Калистратова О.С.[1], Гущин А.В.[1], Самсонов М.А.[2]

[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

[2]*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород*

E-mail: AlevtinaMaleeva@mail.ru

Непредельные производные трифенилсурьмы могут применяться в качестве сомономеров для получения металлосодержащих полиметилметакрилата и стирола.

Ранее в ННГУ были синтезированы производные трифенилсурьмы с различными непредельными кислотами [1,2] и проведены исследования их строения и свойств. В данной работе было получено аналогичное производное трифенилсурьмы с бутен-3-овой (винилуксусной) кислотой – дивинилацетат трифенилсурьмы.

В данной работе синтез дивинилацетата трифенилсурьмы был проведен по реакции окислительного присоединения трифенилсурьмы и пероксида водорода в присутствии бутен-3-овой кислоты при комнатной температуре в растворе изопропилового спирта и эфира:

$Ph_3Sb + 2CH_2=CH-CH_2-COOH + H_2O_2 \rightarrow Ph_3Sb(O_2CCH_2-CH=CH_2)_2 + 2H_2O$

Температура плавления дважды перекристаллизованного вещества 99^0C, выход продукта 60%.

Данные ИК спектра, $см^{-1}$: 461 (Sb-C), 686 (Sb-O), 1572, 1320 (COO-) ,1640 (C=C).

Спектр ^{1}H-ЯМР (C_6D_6) подтверждает строение продукта.

Таким образом, синтезировано новое производное трифенилсурьмы с 3-бутеновой кислотой, строение которого исследовано ИК и ЯМР спектроскопией.

Список литературы

[1] Гущин А.В., Калистатова О.С., Верховых Р.А. и др. // Вестник ННГУ. 2013. Вып. 1-1. С. 86-90.

[2] Гущин А.В., Калистатова О.С., Верховых Р.А.и др. // Вестник ННГУ. 2013. Вып. 2-1. С. 69-70.

Синтез производного трифенилвисмута с бутен-3-овой кислотой

Малеева А.И.[1], Калистратова О.С.[1], Гущин А.В. [1], Самсонов М.А.[2]

[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

[2]*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород*

E-mail: AlevtinaMaleeva@mail.ru

Исследования в области получения и применения полимерных материалов, содержащих добавки металлоорганических соединений – одно из быстроразвивающихся направлений современной фундаментальной и прикладной химии. Модифицированные тяжелыми металлами полимеры обладают рядом новых полезных и интересных свойств, в частности, рентгеноконтрастностью и сцинтилляционными свойствами; добавки висмуторганических соединений придают фунгицидные и бактерицидные свойства.

Целью данной работы было осуществить синтез трифенилвисмута с бутен-3-овой (винилуксусной) кислотой – дивинилацетата трифенилвисмута, как потенциального сомономера для полимеризации метилметакрилата и стирола.

Синтез дивинилацетата трифенилвисмута был проведен по реакции окислительного присоединения трифенилвисмута, бутен-3-овой кислоты и *трет*-бутилгидропероксида при комнатной температуре:

$Ph_3Bi + 2CH_2{=}CH\text{-}CH_2\text{-}COOH + H_2O_2 \rightarrow Ph_3Bi(O_2CCH_2\text{-}CH{=}CH_2)_2 + 2H_2O$

Температура плавления очищенного соединения 131^0C, выход продукта 60%.

Данные ИК спектра, $см^{-1}$: 451 (Bi-C), 680 (Bi-O), 1600, 1362 (COO-) ,1640 (C=C).

Спектр ^{1}H-ЯМР (C_6D_6) подтверждает строение продукта.

Таким образом, синтезировано новое производное трифенилвисмута с бутен-3-овой кислотой, строение которого исследовано ИК и ЯМР спектроскопией.

Получение сокристаллов с винной кислотой

Манин А.Н., Дрозд К.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
E-mail: alexnmanin@gmail.com

Получение полиморфных форм, гидратов, сольватов, сокристаллов и солей является одним из наиболее популярных путей улучшения фармацевтически-значимых свойств лекарственных соединений. [1] Сокристаллы – это многокомпонентные молекулярные кристаллы, образованные двумя или более нейтральными молекулярными компонентами (коформеры), которые присутствуют в сокристалле в четком стехиометрическом соотношении и связаны между собой посредством нековалентных взаимодействий. При выборе коформеров необходимо учитывать, что в любой многокомпонентной системе неизбежно появление нескольких конкурирующих доноров и акцепторов водородной связи, которые приводят к образованию посторонних синтонов. Для разработки стратегии проектирования/дизайна сокристаллов необходимо исследовать новые системы с водородными связями, для которых в целом ряде соединений сохраняется высокая степень структурной верности.

Целью данной работы было исследование процесса сокристаллизации производных бензамида (2- и 4-гидроксибензамиды, 4-аминобензамид), изониазида и пиразинамида с винной кислотой. Винная кислота – распространённое природное соединение. В значительном количестве содержится в кислом соке многих фруктов, например, в виноградном соке. В качестве основного метода скрининга сокристаллов была выбрана дифференциально сканирующая калориметрия физических смесей объектов исследования. Кроме этого, для получения и подтверждения образования сокристаллов использовались метод перемола с добавлением растворителя, метод медленной кристаллизации из раствора и рентгеноструктурный анализ поликристаллов и монокристаллов.

В результате скрининга были обнаружены две перспективные двойные системы с изониазидом и 4-аминобензамидом. Выращены монокристаллы и полностью расшифрованы кристаллические структуры данных соединений. Исследованы термофизические свойства новых сокристаллических форм с винной кислотой.

Работа выполнена при поддержке РНФ №14-13-00640. Благодарим «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований за помощь в проведении рентгеноструктурных и ТГ экспериментов.

Список литературы

[1] Blagden N., Matas M. D., Gavan P.T., York P. // Adv. Drug Delivery Rev. 2007. 59. p. 617-630.

Синтез производных 1,3,4-оксадиазолов на основе 2-камфоренилтиофена

Манькова П.А., Мешковая В.В., Юдашкин А.В.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
E-mail: ayudashkin@mail.ru

Введение моно- и бициклоалкильных заместителей в би- или полифенильные системы приводит к появлению свойств жидких кристаллов, повышению растворимости и интенсивной флуоресценции [1, 2, 3].

В продолжение работы, представленной в материалах XIX Всероссийской конференции молодых учёных-химиков, на основе 5-карбонитрил-2-камфоренилтиофена получен ряд новых 1,3,4-оксадиазолов, содержащих алициклический заместитель (рис. 1):

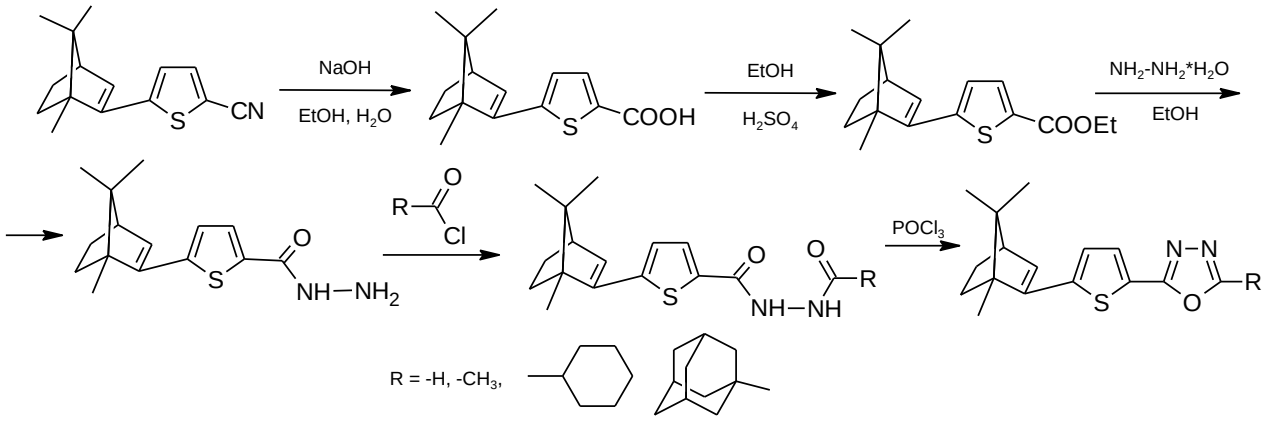


Рис. 1. Схема синтеза.

Синтезированные 1,3,4-оксадиазолы флуоресцируют в синей и голубой области видимого спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-43-02565.

Список литературы

[1] Болотникова Т.Н., Теплицкая Т.А., Романов А.В., Схиртладзе Н.Н. // Изв. АН Груз. ССР. Серия хим. 1980. Т. 6. N 3. С. 250-256.

[2] Гребёнкин М.Ф., Иващенко А.В. // Жидкокристаллические материалы. 1989. М.: Химия. 288 С.

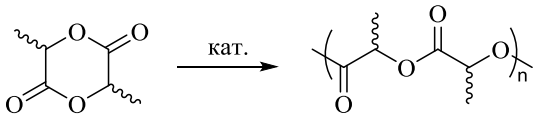
[3] Meshkovaya V.V., Yudashkin A.V., Klimochkin Y.N. // Dyes and Pigments. 2015. V. 113. P. 435-446.

Полимеризация с раскрытием цикла L-лактида на комплексах непереходных металлов с редокс-активным аценафтен-1,2-дииминовым лигандом

Маркелова Е.С.[1], Морозов А.Г.[2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: markelova@iomc.ras.ru

Несмотря на то, что процессы, связанные с синтезом высокомолекулярных соединений на основе α-гидроксикислот, исследовались еще в первой половине XX века, долгое время эти полимеры не находили практического применения в том числе вследствие своей гидролитической нестабильности. Однако именно это свойство в середине 1960-х г.г. положило начало их приоритетному использованию в медицине в качестве биосовместимых саморассасывающихся материалов. Так, из полилактида (PLA, полимолочная кислота) изготавливаются различные изделия медицинского назначения: шовный материал, интерферентные винты, пины, скобы для фиксации отломков кости, используемые в ортопедии, а также системы доставки лекарственных средств в организм.

Наиболее удобным способом получения подобных полиэфиров, в том числе и PLA, является полимеризация с раскрытием цикла (ПРЦ) циклического димера молочной кислоты – лактида (Схема 1) [1].



лактид полилактид, PLA

Схема 1. Получение PLA.

К настоящему времени исследован широкий спектр каталитических систем на основе олова, щелочноземельных металлов, металлов 4 группы, алюминия, цинка, лантаноидов, а также органических соединений с целью установления влияния строения катализатора на его активность в реакции раскрытия цикла лактидов, а также на структуру получаемого полимера [2].

Настоящая работа посвящена исследованию каталитической активности комплексов непереходных металлов (магния, кальция) с редокс-активным α-дииминовым лигандом 1,2-бис-[(2,6-диизопропил)фенилимино]аценафтеном (dpp-bian) в полимеризации *L*-лактида. Предложен механизм образования и предполагаемое строение истинного катализатора раскрытия цикла лактида, а также исследованы молекулярно-массовые характеристики получаемого поли-*L*-лактида.

Список литературы

[1] Bourissou D., Martin-Vaca B., Dechy-Cabaret O. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 6147–6176.
[2] Roymuhury S.K., Chakraborty D., Ramkumar V. // New J. Chem. 2015. V. 39. P. 5218–5230.

Новые наноматериалы на основе октакарбоксифталоцианинатов как гетерогенные катализаторы в реакциях окисления

Менгель Я.С., Елисеева А.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: yanasm93@yandex.ru

В настоящее время большое внимание уделяется разработке металлокомплексных каркасных структур и применение их в качестве гетерогенных катализаторов различных реакций [1]. Существуют различные металлокомплексные каркасные соединения, полученные на основе терефталевых кислот или карбоксизамещенных порфиринов. Образующиеся наноматериалы обладают высокой термической и химической стабильности и перспективны в качестве гетерогенных катализаторов самых различных реакций. Фталоцианинаты металлов в этом плане являются синтетически более доступными по сравнению с порфиринатами, что делает их перспективными веществами для создания новых материалов.

В данной работе были получены наноматериалы на основе октакарбоксифталоцианинатов с различными лигандами. В работе исследованы физико-химические, спектральные свойства данных веществ. Показано, что вновь синтезированные соединения являются эффективными катализаторами окисления аскорбиновой кислоты кислородом воздуха.

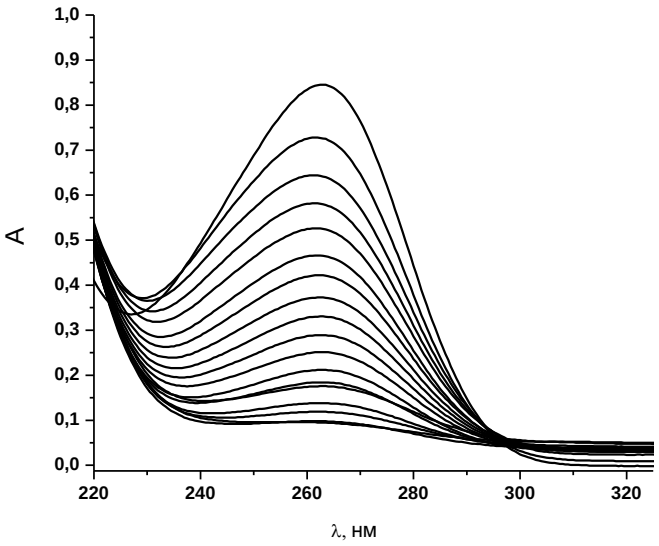


Рис. 1. Изменение ЭСП аск. к-ты в присутствии наноматериала (2), 25^0C, конц. аск. к-ты 1,23 * 10^{-4} М, 10 мг катализатора в 50 мл раствора.

Список литературы

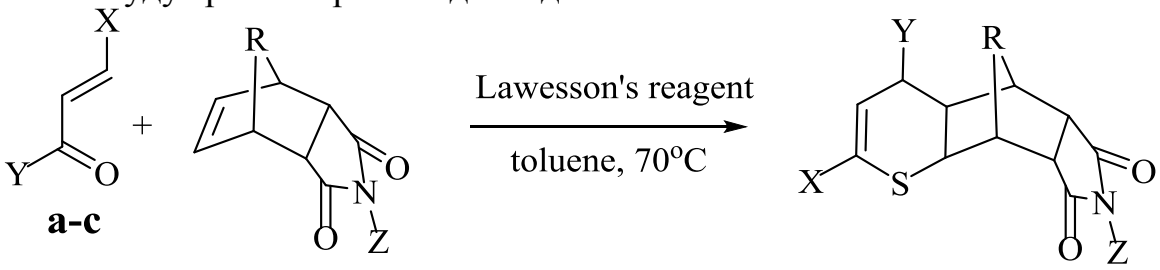
[1] Adeel H. Chughtai, Nazir Ahmad, Hussein A. Younus, A. Laypkovc, Francis Verpoort Chem. Soc. Rev. 2015, 44, 6804-6849.

Однореакторный синтез N-арилимидов 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты

Меркулова Е.А., Колобов А.В.
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
E-mail: kate_merek@mail.ru

Реакции Дильса-Альдера с использованием серосодержащих гетеродиенов, приводящие к образованию тиопиранового кольца являются мало изученными. Нами разработан one-pot синтез производных 3,4-дигидро-2*H*-тиопирана, заключающийся в осернении и последующем улавливании подходящими диенофилами α, β – ненасыщенных тиокетонов в момент их образования из соответствующих карбонильных соединений.

Ранее таким образом были синтезированы аддукты реакции Дильса-Альдера непредельных тиокетонов и производных малеиновой кислоты [1]. Настоящая работа посвящена исследованию возможности синтеза каркасных соединений с использованием этого подхода. В литературе описаны единичные случаи синтеза каркасных тиопиранов. Известны лишь примеры с использованием димера тиохалкона [2] или ароматического тиокетона [3] и норборнена. Нами были введены в реакцию N-арилимиды 5-норборнен-2,3-дикарбоновой и трицикло[3.2.2.$0^{2,4}$]нон-8-ен-6,7-дикарбоновой кислот. Результаты будут рассмотрены в докладе.



a: X=Y=Ph; R=CH_2, cyclopropyl
b: X=Ph, Y=Me;
c: X= furyl, Y=Me

Список литературы

[1] Меркулова Е. А., Колобов А. В. Новый подход к синтезу N-арилимидов 3,4-дигидро-2Н-тиопиран-2,3-дикарбоновой кислоты // Шестьдесят девятая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. Сб. материалов конф. [Электронный ресурс]. 2016. С 207-210.
[2] Karakasa T., Motoki S. Chemistry of α, β-unsaturated thione dimers. 2. Reactions of thiochalcones and 2-arylidene-1-thiotetralones with some olefins and the parent ketones of the thiones // Journal of Organic Chemistry. 1979. V. 44. P. 4151-4155.
[3] Ohmura H., Motoki S. The [4+2] cycloaddition reactions of aromatic thiones with maleic anhydride, norbornene, and norbornadien // Phosphorus und Sulfur. 1983. V. 16. P. 19-28.

Влияние pH среды на спектры поглощения и размеры нанокомпозита серебра с химотрипсином

Митусова К.А.[2], Титова А.В.[1,2], Боровикова Л.Н. [1], Киппер А.И.[1], Писарев О.А.[1,2]

[1]*Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*, Россия

[2]*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, кафедра медицинской физики, Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: mitusova.kseniya@mail.ru

Исследование взаимодействий наночастица-фермент, играющих важную роль в биологических системах, может помочь в решении проблем снижения токсичности биологически активных веществ и лечения различных заболеваний.

Цель данной работы – оценка влияния pH среды на изменение спектров поглощения нанокомпозита протеолитического фермента химотрипсина (ХТ) с наночастицами серебра (Ag).

Синтез нанокомпозитов Ag-ХТ осуществлялся в ходе реакции восстановления нитрата серебра боргидридом натрия в водной среде в присутствии ХТ при атмосферном давлении и температуре 4^0C. Была синтезирована система при соотношении концентраций C_{Ag} = 0.005 масс. %, C_{XT} = 0.1 масс. %. Эта система интересна тем, что при таких концентрационных соотношениях Ag с ХТ синтез проводится при pH 7.8, что находится в диапазоне изоэлектрической точки ХТ (pH от 7.6 до 8.2). Полученный нанокомпозит вводился в буферный раствор с различным значением pH. Характеристики систем в зависимости от pH среды исследовались методами УФ- и видимой спектрофотометрии и динамического светорассеяния. На рисунке 1 показаны спектры поглощения исследуемой системы. Показано, что значение pH среды влияло на спектральные характеристики нанокомпозитов. При $pH_{среды} < 6$ или $pH_{среды} > 9$ визуально раствор оставался агрегативно стабильным, но исследования показали, что равновесие в растворе начинало нарушаться сразу после введения нанокомпозита в буферный раствор: резко падала интенсивность динамического светорассеяния, наноразмерные объекты не наблюдались. Можно предположить, что изменение зарядов на ХТ привело к разрушению нанокомпозита, однако наночастицы Ag не потеряли агрегативной стабильности.

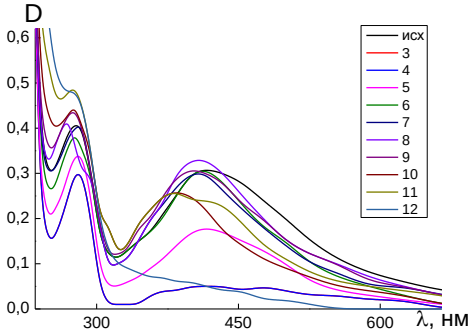


Рис.1. Спектры поглощения синтезированного нанокомпозита при различных pH среды.

Синтез физиологически активных соединений в ряду производных камфоры с использованием методов "клик"-химии

Моисеева А.А.
Институт элементоорганической химии РАН им. Н.А. Несмеянова, Москва, 119334 (119991), ул. Вавилова, 28, Россия
E-mail: moiseevasasha@yandex.ru

Производные камфоры, полученные ее химической модификацией по карбонильной группе, обладают уникальными противовирусными свойствами в отношении вирусов гриппа различных штаммов [1].

Нами осуществлена О-функционализация камфоцена (2-(N-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-илиденамино)этанола) (1R, 4S) при помощи методов "клик"-химии (1,3-диполярного циклоприсоединения азидов к ацетиленам) с целью получения новых производных 1,2,3-триазола.

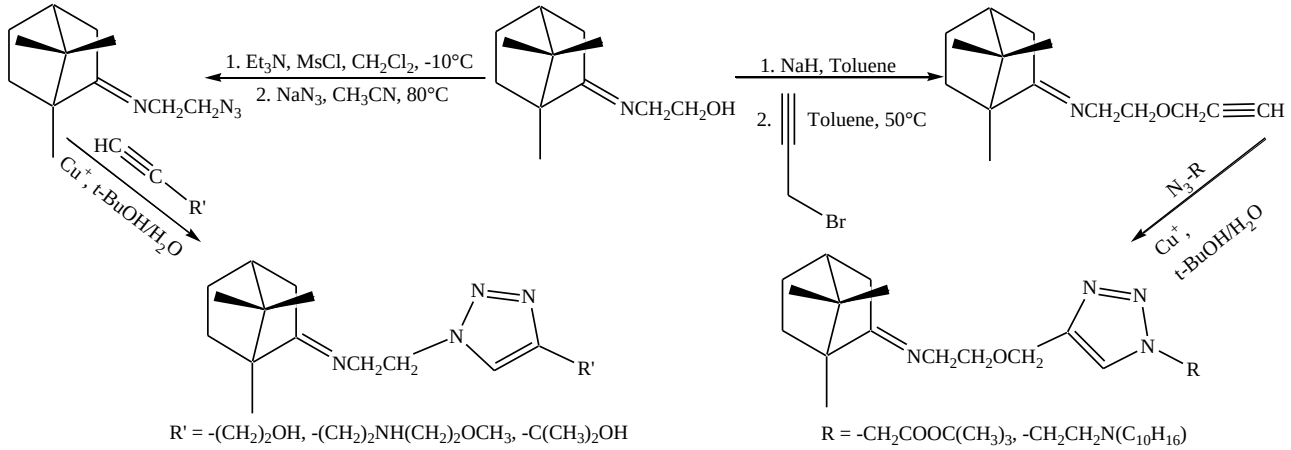


Рис. 1. Получение производных камфоцена.

Модификация боковой цепи камфоцена позволила получить его ацетиленовое и азидное производные, которые затем вводились в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения при катализе Cu (I), генерируемой in situ из $CuSO_4$ и аскорбата натрия [2], давая 5 различных новых 1,2,3-триазолов с высокими выходами (70-98 %).

Все полученные соединения были испытаны на противовирусную активность (вирус гриппа, штамм A/CaliforniaH1N1). Структура продуктов подтверждена методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, а состав данными элементного анализа. Результаты биологических тестов обсуждаются.

Список литературы

[1] Sokolova A.S., Yarovaya O.I., Korchagina D.V., Zarubaev V.V., Tretiak T.S. Camphor-based symmetric diimines as inhibitors of influenza virus reproduction, Bioorg. & Med. Chem., 2014, 22, 2141-2148.

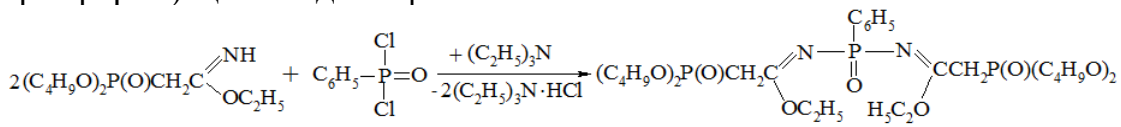
[2] Kolb, H.C. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions: Review / H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless // Angewandte Chemie International Edition. – 2001. – № 40. – P. 2004 – 2021.

Изучение СН-кислотных свойств фосфорилированных ацетимидатов

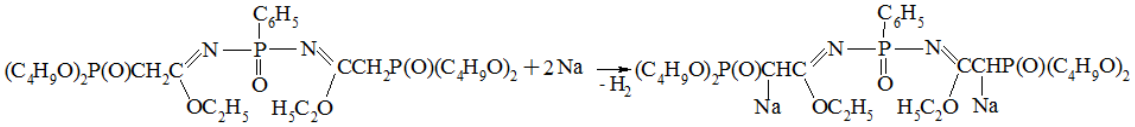
Шишкин В.Е., Анищенко О.В., Шевченко М.А., Мороз А.А.
Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия
E-mail: alenka-moroz1993@mail.ru

Известен широкий спектр фосфорорганических производных имидовых кислот, многие из которых проявили высокую фунгицидную и различные виды медико-биологической активности[1]. Продолжая работы в области исследования СН-кислотных свойств фосфорилированных ацетимидатов, изучено взаимодействие С-фосфорилированных ацетимидатов с фенилдихлорфосфатом.

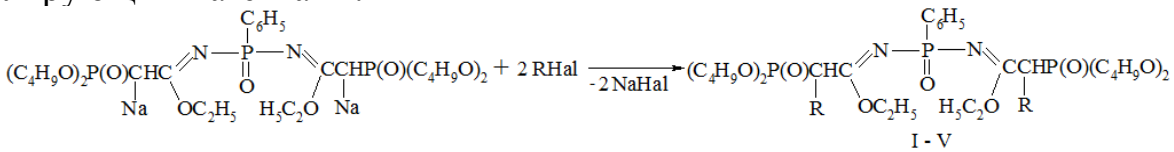
Этил(дибутоксифосфорил)ацетимидаты энергично взаимодействуют с фенилдихлорфосфатом с образованием N, N' – фенилфосфатбис[этил(дибутоксифосфорил)ацетимидатов]:



Установленно, что данные бисацетимидаты взаимодействуют с металлическим натрием по метиленовой группе с образованием металлоорганического соединения:



Была изучена реакционная способность натриевых производных N, N' – фенилфосфатбис[этил(дибутоксифосфорил)ацетимидатов] с алкилирующими и ацилирующими агентами:



I - V

где R = CH_3 (I); C_2H_5 (II); C_4H_9 (III); $CH_3C(O)$ (IV); $C_6H_5C(O)$ (V). Hal = J (I); Br (II, III); Cl (IV, V).

N, N' – фенилфосфатбис[этил(2-алкил(ацил)-2-дибутоксифосфорил)-ацетимидаты] образуются при интенсивном перемешивании и температуре от 30 °С с постепенным нагреванием реакционной массы до 50-60 °С с целью снижения вязкости смеси и повышения скорости процесса. Мольное соотношение RHal : бисацетимидат = 1:1,1. Синтезированные соединения представляют собой вязкие светло-красные жидкости, хорошо растворимые в органических растворителях (диоксан, ацетон) и плохо растворимые в воде. У фосфорилированых ацетимидатов с высокой вероятностью прогнозируется противовоспалительная, противоопухолевая, фунгицидная активности.

Список литературы

[1] Шишкин В. Е., Медников Е. В., Анищенко О. В. // ЖОХ. 2005. Т. 45. вып. 3. С. 411-414. Shishkin V.E., Mednikov E.V., Anishchenko O.V./ Russ. J. Gen. Chem. 2005. Т. 75. № 3. P. 375. DOI: 10.1007/s11176-005-0234-x.

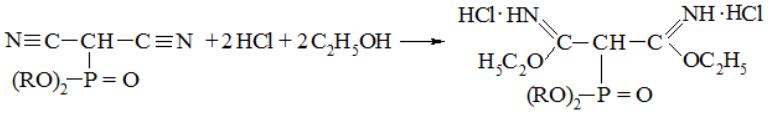
Новые структуры С-фосфорилированных диимидатов

Шишкин В.Е., Анищенко О.В., Шевченко М.А., Мороз А.А., Кошелева И.А., Кольченко Е.А.
Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия
E-mail: alenka-moroz1993@mail.ru

Известно большое число фосфорорганических соединений, проявляющих биологическую активность. Многие из них широко используются как эффективные инсектициды, акарициды, гербициды, а также лекарственные препараты [1].

Был разработан способ получения новых структурных соединений С-фосфорилированных гидрохлоридов диимидатов малоновой кислоты, полученных по реакции Пиннера, с последующим выделением свободных С-фосфорилированных диимидатов малоновой кислоты.

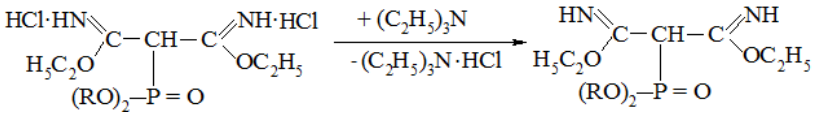
С-фосфорилированные гидрохлориды диимидата получали по реакции Пиннера [2] в соответствие со схемой:



где R = CH_3; C_2H_5; i-C_3H_7.

В смесь диалкоксифосфорилмалонодинитрила, абсолютного этилового спирта в соотношении динитрил : спирт = 1 : 2 барботировали хлористый водород. Полноту протекания реакции определяли по привесу реактора. Выдерживали полученные С-фосфорилированные гидрохлориды диимидата 12 часов для полноты протекания реакции при температуре -5 ^{0}C.

Выделение свободных С-фосфорилированных диимидатов малоновой кислоты проводили взаимодействием полученных гидрохлоридов с триэтиламином:



где R = CH_3; C_2H_5; i-C_3H_7.

Полученные 1,3-диэтил-2-диалкоксифосфорил-пропан-1,3-диимидаты представляют собой бесцветные или слегка окрашенные жидкости. Диимидаты растворимы в хлороформе, диоксане, ЧХУ, не растворимы в воде.

У синтезированных соединений прогнозируется высокая фунгицидная, антисептическая, противоопухолевая, анти-ВИЧ, транквилизирующая активность, что свидетельствует о перспективности дальнейшего поиска новых структур в классах С-фосфорилированных диимидатов и изучение их свойств.

Список литературы

[1] Машковский М. Д., Лекарственные средства. Издание шестнадцатое. / Новая волна. Москва, 2016. – 1260с.
[2] Pinner A., Klein F. Unwandlung der Nitrile in Imide. // Berlin. – 1877. – B. 10. – S. 1889-1897.

Спектральные характеристики сырья для мицеллярной косметики

Мороз М.В., Фадейкина И.Н., Мухина И.В.
Государственный Университет «Дубна», г. Дубна, Россия
E-mail: moroz_ai@mail.ru, i.fadeikina@yandex.ru

В работе проведен спектральный анализ в инфракрасном диапазоне мицеллярного сырья, которое планируется использовать для разработки рецептуры некоторых косметических средств. Одновременное содержание в растворе водорастворимых и жирорастворимых частиц (например, витамина С и витамина Е) является сложной задачей. В рассматриваемом мицеллярном комплексе оболочка формировалась на основе полисорбата -80. В качестве активных компонентов использовались аскорбиновая кислота и альфа-токоферол. В качестве стабилизирующего компонента используется глицерин.

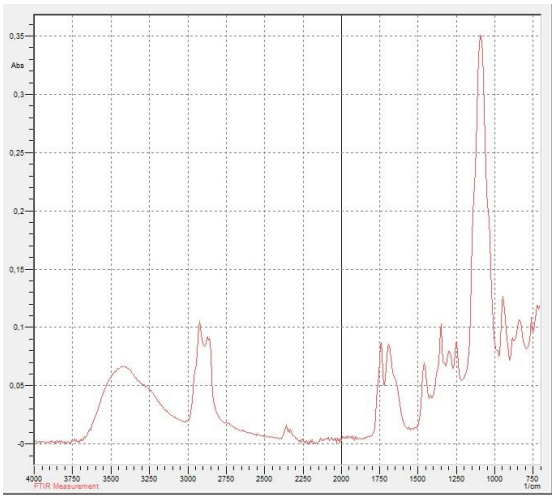


Рис. 1. ИК-Фурье спектр мицеллярного комплекса с инкапсулированными аскорбиновой кислотой и альфа-токоферолом.

Метод ИК-спектроскопии позволяет экспрессно определить активные компоненты, инкапсулированные внутрь мицеллы, а также компоненты оболочки. Интересной представляется форма существования аскорбиновой кислоты, в которой отсутствуют характерные водородные связи. Остальные пики, соответствующие основным колебаниям функциональных групп, характерных для полисорбата, токоферола, аскорбиновой кислоты являются типичными и применимыми для идентификации.

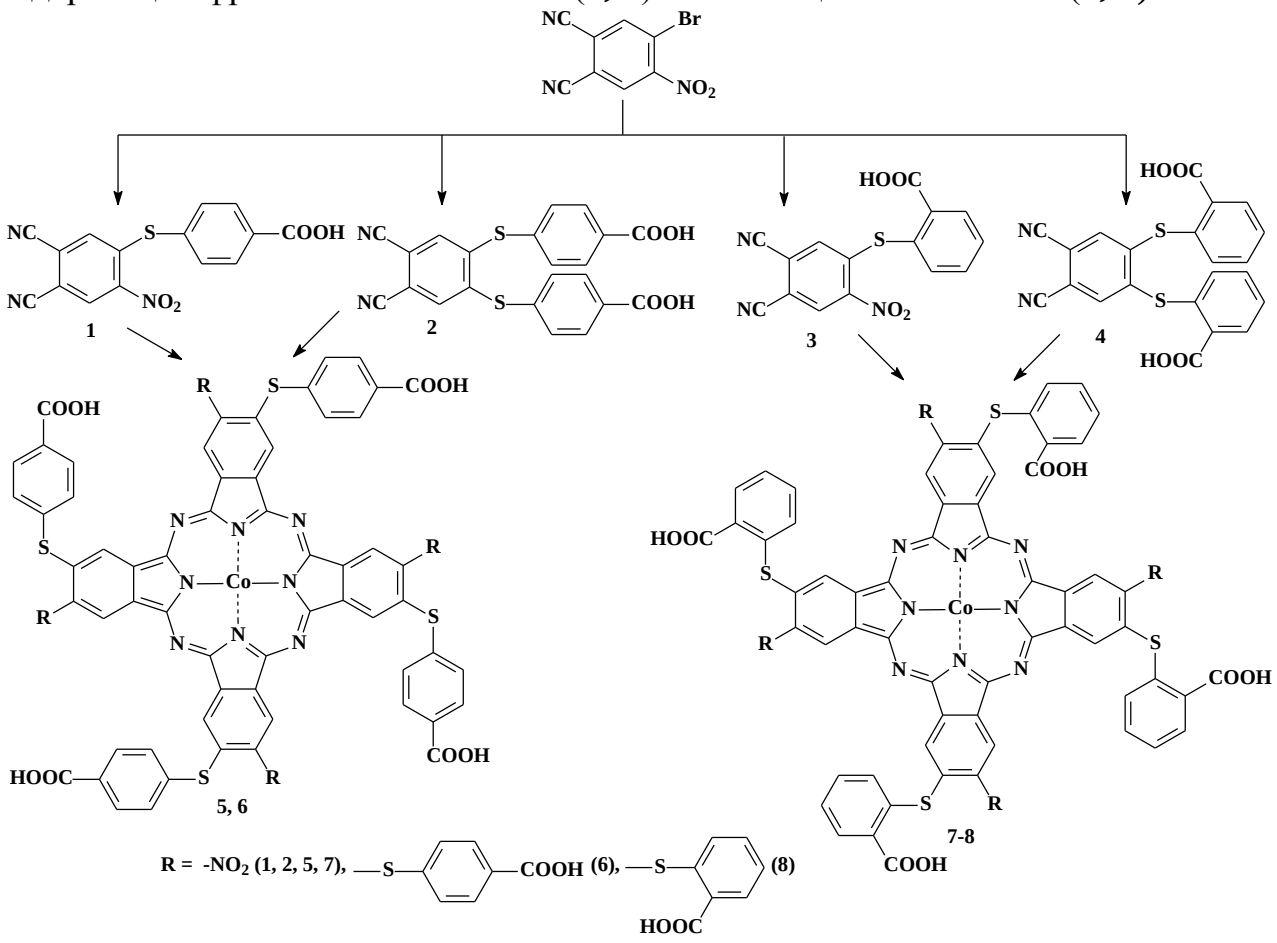
Список литературы

[1] Громова О.А. Особенности фармакологии водорастворимой формы витамина D на основе мицелл // Практика педиатра. Декабрь 2014, с. 31-37.
[2] Солюбилизат из аскорбиновой кислоты и эмульгатора, смесь солюбилизатов, способ изготовления солюбилизата и его применение (варианты). Акванова Джермен Сольюбилисэйт Текнолоджиз (АДжТ) ГМБХ (DE) Патент на изобретение РФ №2303036.

Синтез и исследование свойств фталоцианинов кобальта(II), содержащих фрагменты меркаптобензойной или тиосалициловой кислоты

Морозова А.П., Знойко С.А., Вашурин А.С., Кузьмин И.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П.
Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ МГЦ, Иваново, Россия
E-mail: znoykosa@yandex.ru

Особое место среди замещенных фталоцианинов занимают карбоновые кислоты, обладающие растворимостью в водно-щелочных средах, которые могут найти использование в различных областях науки и техники в качестве катализаторов, фотосенсибилизаторов, добавок к полимерным материалам. Представляет интерес получение октазамещенных фталоцианинов кобальта(II), содержащих фрагменты бензойных (**5, 6**) или салициловых кислот (**7, 8**).



Схема

Синтез металлокомплексов с кобальтом(II) фталоцианинов, содержащих в качестве заместителей остатки меркаптобензойной (**5-6**) или тиосалициловой кислот (**7-8**) осуществляли нитрильным методом на основе предварительно синтезированных 4,5-замещенных фталонитрилов (**1-4**) (схема).

Изучены их спектральные свойства и каталитическая активность в реакции гомогенного окисления диэтилдитиокарбамата натрия.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ.

Изучение природы взаимодействия компонентов полимер-коллоидной дисперсии поливинилпирролидон-золь йодида серебра

Мустакимов Р.А.
Башкирский Государственный Университет, Уфа, Россия
E-mail: robmust@mail.ru

Одним из актуальных способов создания гибридных материалов биомедицинского назначения, на основе которых можно получать ранезаживляющие покрытия, матриксы для тканевой инженерии и др., является получение устойчивых полимер-коллоидных систем на основе водорастворимых полимеров и неорганических коллоидных частиц. Причем данная система должна обладать свойствами гемостовместимость, биосовместимость, бактерицидность, отсутствие мутагенного действия и др.

В работе рассмотрено получение полимер-коллоидных дисперсий (ПКД) на основе поливинилпирролидона (ПВП) различных концентраций и положительного золя йодида серебра. Данная ПКД обладает всем набором свойств, которые предъявляются к гибридным материалам медицинского назначения [1, 2]. Основными факторами, влияющими на увеличение устойчивости частиц лиофобных золей в присутствии полимера, являются диффузионный фактор и адсорбция макромолекул на поверхности частиц золя. В связи с этим, целью работы явилось изучение факторов, которые вносят вклад во взаимодействие ПВП с положительными частицами золя AgI при получении ПКД.

В ходе работы было установлено, что в ПКД, содержащей ПВП с концентрацией 5 % и 10 %, наблюдается агрегативная устойчивость полимер-коллоидной системы. ПКД ПВП-золь AgI с меньшей концентрацией ПВП характеризуются гораздо меньшей устойчивостью. Подобное влияние концентрации неионогенного полимера ПВП на стабильность лиофобных золей можно объяснить большим вкладом в стабилизацию мицелл диффузионного фактора, т.е. увеличения вязкости дисперсионной среды.

Также была изучена концентрационная зависимость динамической вязкости растворов исходного ПВП и полученных ПКД ПВП-положительный золь AgI. Данная зависимость показала, что присутствие частиц золя йодида серебра в растворе ПВП происходит самоорганизация полимер-неорганической системы с формированием узлов сетки зацеплений, образованных за счет специфической адсорбции макромолекул полимера на поверхности частиц золя иодида серебра.

Список литературы

[1] *Бебуришвили А. Г., Запороцкова И. В. и др. //*Вестник ВолгГМУ. 2014. Выпуск 2(50). С.124.
[2] *Нежинская Г.И., Копейкин В.В., Гмиро В.Е.* Препринт № 4 «Серебро в медицине и технике. Новосибирск: СО РАМН. 1995. С. 151-153.

Гексагональные лиотропные жидкокристаллические фазы - платформы для инкорпорирования биомолекул

Назмиева А.Ф[1], Селиванова Н.М.[1], Клочков А.Н.[2], Галяметдинов Ю.Г.[1]
[1]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*
[2]*Казанский федеральный университет, Казань, Россия*
E-mail: nazmieva.guzelia@mail.ru

В настоящее время, химически синтезированные белки и пептиды представляют отдельный научный интерес, имеющий потенциал во многих важных практических аспектах, включая область биомедицины и биотехнологии. Известно, что синтетические олигополипептиды обладают фармакологическими свойствами, однако имеют существенный недостаток - высокую гидрофобность, ограничивающую их применение в водных средах.

В данной работе олигопептид - nAs-Ser-Phe-Val-Gly-OMe $C_{22}H_{32}N_4O_7$ (PP) использовался в качестве биоактивной гидрофобной субстанции в подходах инкорпорирования в структуру лиомезофазы. В качестве модельных систем использовались ранее изученные лиотропные мезофазы $C_{12}EO_{10}/H_2O$ и $C_{12}EO_{10}/La(III)/H_2O$, формирующие в определенных условиях фазового пространства гексагональные мезофазы [1]. Выбор гексагональных мезофаз обусловлен известным фактом их структурной и динамической роли в биологических системах при структурно-фазовых трансформациях мембран.

С помощью метода поляризационной оптической микроскопии исследованы жидкокристаллические свойства, установлены концентрационные и температурные диапазоны существования мезофаз в системах $C_{12}EO_{10}/H_2O/PP$ и $C_{12}EO_{10}/La(III)/H_2O/PP$. Структура мезофаз исследовалась методом рентгеновской дифракции. Показано, что при введении полипептида сохраняется гексагональная структура мезофазы. В присутствии полипептида в системе $C_{12}EO_{10}/H_2O$ увеличивается температурный интервал существования мезофазы в среднем на 15 °C. В лантансодержащей системе $C_{12}EO_{10}/La(III)/H_2O/PP$ при введении полипептида уменьшается концентрационная область формирования гексагональной фазы и снижается температура фазового перехода в изотропную жидкость. Анализ данных рентгеновской дифракции показал изменение структурных характеристик мезофаз в присутствии полипептида. Наблюдается уменьшение межслоевого расстояния, что свидетельствует о формировании более плотной структурной упаковки молекул в мезофазе. Таким образом, полученные данные подтверждают возможность использования данных мезофаз как систем хранения и доставки биомолекул.

Список литературы

[1] Selivanova N.M., Galeeva A.I., Gubaydullin A.T., Lobkov V.S., Galyametdinov Y.G. // Journal Physical Chemystry B. 2012. V. 116. P. 735–742.

Влияние кинетики вулканизации пероксидной системы на свойства динамических термоэластопластов на основе полиизопренового каучука и полипропилена

Насертдинова А.Д., Хусаинов А.Д.
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань
E-mail: alsu_danilovna@mail.ru

Термопластичные вулканизаты (ТПВ) или динамически вулканизованные термоэластопласты (ДТЭП) – это уникальные материалы, сочетающие свойства термопластов при переработке и сшитых каучуков – при эксплуатации. Неоспоримым преимуществом таких материалов является способность к многократной вторичной переработке без снижения уровня свойств.

Целью настоящей работы является изучение кинетики вулканизации пероксидной системы на свойства динамических термоэластопластов на основе полиизопренового каучука СКИ - 3 и полипропилена.

Вулканизаты, полученные с применением пероксидных вулканизующих систем, в следствие образования между макромолекулами термостойких С-С связей с высокой энергией, обладают повышенной устойчивостью к термоокислительному старению и воздействию нефти и кислых газов. Одной из важнейших задач при выборе вулканизующих систем и соагентов вулканизации для ДТЭП является обеспечение их необходимой термодинамической совместимости. Они должны обеспечить высокую плотность сшивок, технологичность при переработке и высокие упруго-прочностные показатели вулканизатов при повышенных температурах эксплуатации.

В связи с этим представлялось необходимым изучить кинетику пероксидной вулканизации ДТЭП на основе СКИ-3 и полипропилена, а также свойства полученных вулканизатов. В качестве вулканизующего агента использовали пероксид марки Trigonox 101-45s-ps.

Для определения оптимального содержания вулканизующего агента в первую очередь проводились исследования вулканизационных характеристик резиновых смесей с последующим использованием их в процессе динамической вулканизации.

Анализ вулканизационных, физико-механических и технологических свойств динамических термоэластопластов показал, что композиции с пероксидной вулканизационой системой содержащей 8 мас.ч. пероксида, обладают наиболее оптимальными свойствами.

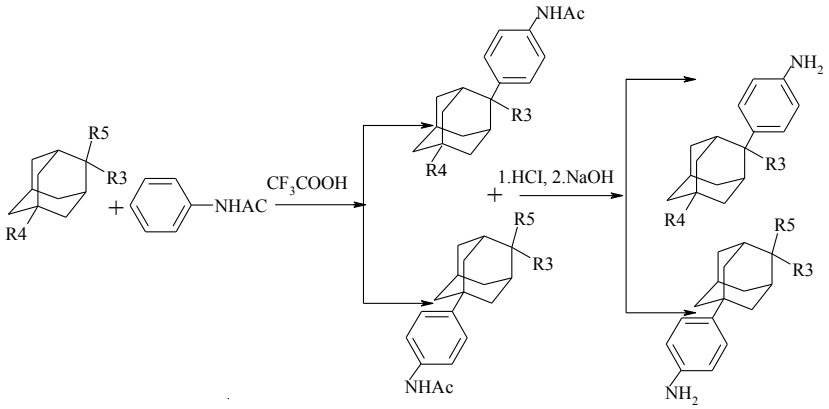
Синтез адамантиленароматических диаминов и полиимидов на их основе

Наход М.А.
Волгоградский Государственный Технический Университет, Волгоград, Россия

В работе исследованы закономерности синтеза новых адамантиленароматических диаминов путем алкилирования гидроксипроизводными адамантана ароматических соединений в присутствии трифторуксусной кислоты. На основе полученных диаминов синтезированы полиимиды, обладающие достаточно высокой термической и гидролитической устойчивостью.

Поиск удобных и технологичных способов синтеза адамантиленароматических диаминов и получение полиимидов на их основе, обладающих рядом высоких эксплуатационных характеристик, является актуальной задачей.

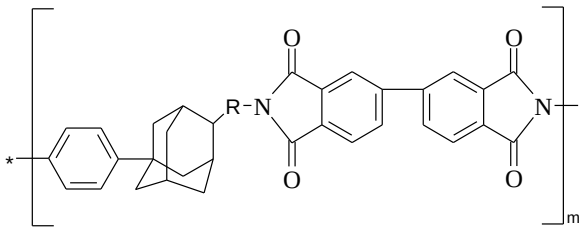
Синтез адамантиленароматических диаминов проводили по следующей схеме:



а: R_5=OH; R_4 =H ; R_3= CH_3; б: R_5= -($CH_2CH_2NH_2$); R_4 =OH; R_3=H.

Нами было исследовано влияние строения исходного соединения на выход целевых продуктов. Установлены условия проведения процесса алкилирования гидроксипроизводными адамантана ароматических соединений, которые дают возможность получать целевые продукты с высоким выходом (80-96%) и чистотой. Структура полученных соединений была подтверждена методами хромато-масс-спектрометрии и ЯМР-H^1-спектроскопии.

На основе синтезированных диаминов и диангидрида ДФ одностадийным методом были получены полиимиды следующего строения:



где R= связь, Me, Et.

Полученные полиимиды несколько уступают по своей термоокислительной устойчивости полностью ароматическому полимеру ($T_{5\%}$=723К), однако находятся на уровне с известными полиимидами на основе 1,3-замещенных адамантансодержащих диаминов. В то же время, полученные полиимиды существенно превосходят полностью ароматический полиимид по гидролитической стабильности.

Автоматизированное спектрофлуориметрическое определение прокаинамида в слюне

Нугбиеньо Л.К.[1], Гармонов С.Ю.[1], Булатов А.В.[2]
[1]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*
[2]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: lorenskobb@gmail.com

Прокаинамид (ПА) – лекарственный препарат, который широко используют для лечения сердечной аритмии. Информация о распределении препарата в биологических жидкостях обеспечивает возможность оптимизации фармакотерапии. В организме человека ПА подвергается N-ацетилированию под действием N-ацетилтрансферазы (NAT) гепатоцитов. В данном исследовании было обнаружено, что скорость элиминации ПА в слюне после его перорального приема позволяет определять фенотип ацетилирования человека. В этом случае открывается возможность проведение неинвазивного фенотипирования и как следствие дозирования режимов приема препарата при длительной терапии.

Для экспрессного определения ПА в слюне изучена возможность его микроэкстракционного выделения и концентрирование в эвтектический раствор непосредственно в смесительной камере проточного анализатора для последующего спектрофотометрического детектирования в экстракте. В качестве экстрагента для выделения ПА из слюны показана возможность применения эвтектического растворителя – смеси холин хлорида и глицерина (1:2). Показано, что при введении ацетонитрила в гомогенный раствор пробы и эвтектического растворителя происходит образование фазы экстрагента и экстракция ПА. В зависимости от pH аналит может существовать в различных формах, поэтому было изучено влияние pH на микроэкстракционное выделение ПА. Особое внимание в исследовании было уделено оптимизации гидродинамических параметров и выбору условий детектирования, рассматривалась возможность предварительной дериватизации аналита. Разработана автоматизированная методика определения ПА в слюне и проверена на реальных объектах. Правильность получаемых результатов подтверждена методом ВЭЖХ-УФ.

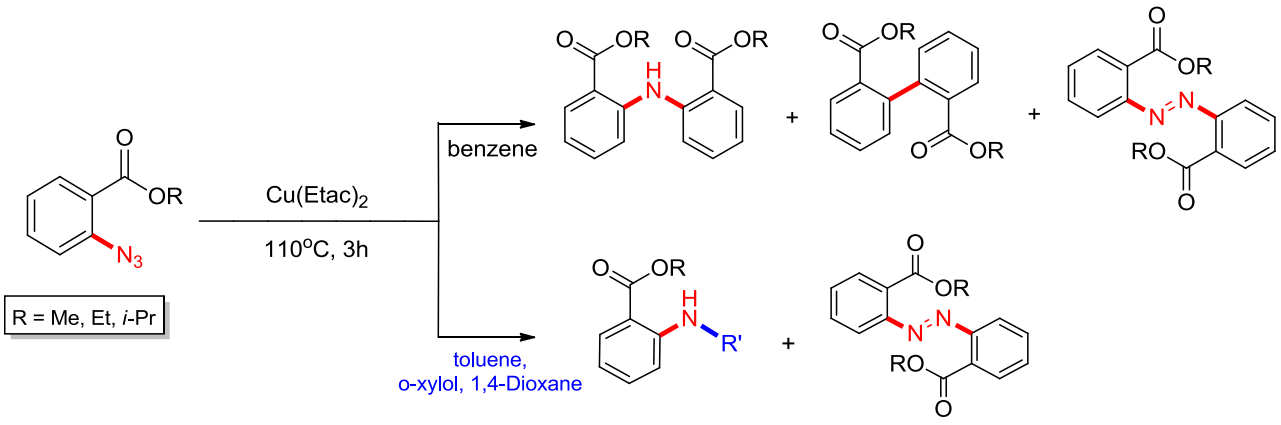
Медь(II)-катализируемое аминирование sp^3 C−H связи при термолизе эфиров орто-азидобензойной кислоты

Одиноков А.В., Будруев А.В., Пронина А.Л.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: odinokov-1992@mail.ru

За последнее время огромный интерес привлекли реакции образования C-N связи, катализируемые переходными металлами (Pd, Cu, Co, Ni, Fe). Среди большого разнообразия данных реакций особое место занимают реакции аминирования. В то время, как классические реакции кросс-сочетания хорошо изучены и являются основным инструментом для получения вторичных аминов C-NH-R, реакции внедрения нитренов по C-H связи на данный момент остаются мало изученными.

Целью данной работы было исследование термокаталитической реакции эфиров орто-замещенных арилазидов с использованием в качестве катализатора этилацетоацетат меди(II).

Ранее в ходе предварительных исследований было обнаружено проявление каталитической активности этилацетоацета меди(II) при термолизе в бензоле эфиров орто-азидобензойной кислоты. В результате реакции были получены соответствующие симметричные амины, эфиры дифеновой кислоты и продукты димеризации нитрена. Полученные соединения были выделены и охарактеризованы рядом физико-химических методов исследования. Дальнейшие исследования показали, что, образующийся в ходе термолиза нитрен, стабилизированный металлокомплексом, способен внедряться в C-H связь растворителя с образованием соответствующих вторичных аминов. Были получены соответствующие вторичные амины при термолизе в толуоле, ксилоле, диоксане. Соединения были выделены и охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (EI 70 eV).



Специфичность сорбции холестерина гранульными органо-неорганическими поверхностно импринтированными сорбентами

Осипенко А.А.[1], Полякова И.В.[2], Боровикова Л.Н.[2], Писарев О.А.[1,2]
[1] *Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия*
[2] *Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: osipeno4kalexa@mail.ru

Эффективное снижение в крови уровня холестерина и его эфирных соединениях достигается путем эфферентной терапии, в основе которой лежит селективное связывание и элиминация целевых токсинов из организма. Актуальна необходимость создания молекулярно импринтированных полимеров (МИПов), имитирующих природные рецепторы [1].

Целью работы являлся синтез, а также исследование физико-химических и сорбционных свойств гранульных гибридных органо-неорганических амфифильных сорбентов, молекулярно импринтированных холестерином.

Методом микроэмульсионной сополимеризации были синтезированы гранульные гибридные органо-неорганические полимеры типа «оболочка-ядро», в которых наночастицы красного аморфного Se формировали ядро [2].

Введение темплатов холестерина способствовало формированию в матрицах сорбентов специфичных импринт-сайтов в виде комплементарных к холестерину полостей. Методами ИК-спектроскопии показано, что специфичность связывания холестерина достигалась за счет жесткой структуры комплементарных полостей, в которых ключевая роль в молекулярном узнавании целевого темплата отведена водородным связям между карбонильной группой мономера и гидроксильной группой холестерина.

Исследование изотерм и термодинамических функций равновесия сорбции показало увеличение вкладов специфичного связывания в сорбцию холестерина с ростом количества темплатов, введенных в матрицу гибридных МИПов. Наличие легко доступных импринт-сайтов в поверхностном импринтированном слое способствовало превалированию сорбции холестерина на энергетически равноценных сорбционных сайтах при ключевой роли водородной связи в молекулярном «распознавании» холестерина.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 15-03-07968).

Список литературы

[1] Shaker A.M. Kinetics of the Reduction of Se(IV) to Se-Sol. J. of Colloid and Interfase Science. 1996. V.180(2). P. 225-231.
[2] Полякова И.В., Ежова Н.М., Осипенко А.А. // Полимерный сорбент со свойствами искусственного рецептора холестерина. ЖФХ. 2015. Т. 89. С. 312-315.

Создание противоопухолевых конъюгатов на основе природных порфиринов и ариламинохиназолинов

Отвагин В.Ф.[1], Нючев А.В.[1], Кузьмина Н.С.[1], Койфман О.И.[2], Федоров А.Ю.[1]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*
[2]*НИИ химии макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия*
E-mail: votvagin@yandex.ru

Разработана стратегия синтеза гибридных фотоактивных конъюгатов, содержащих в своём составе фрагменты диметилхлорина-e_6 и 4-ариламинохиназолина [1]. Предлагаемая схема синтеза позволяет получать конъюгаты, содержащие в своём составе различное количество порфириновых и хиназолиновых фрагментов (рис. 1.).

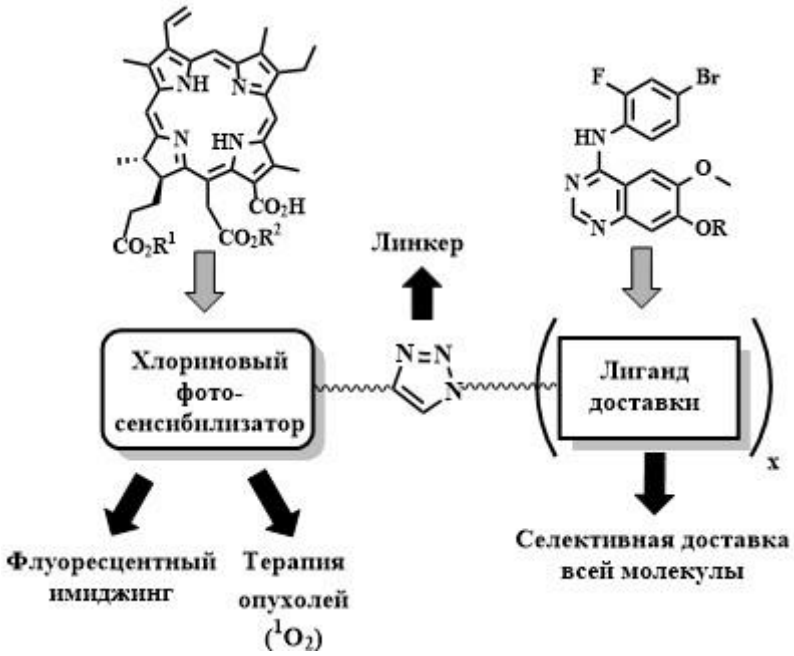


Рис.1.

Предложенные методики синтеза и полученные конъюгаты могут стать основой для создания комбинированных таргетных препаратов диагностического и/или терапевтического назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00464 А).

Список литературы

[1] A.V. Nyuchev, V.F. Otvagin, A.E. Gavryushin, Y.I. Romanenko, O.I. Koifman, D.V. Belykh, H.-G. Schmalz, A.Yu. Fedorov. Synthesis of chlorin-(arylamino)quinazoline hybrids as models for multifunctional drug development. *Synthesis*, 2015, *47*, 3717–3726.

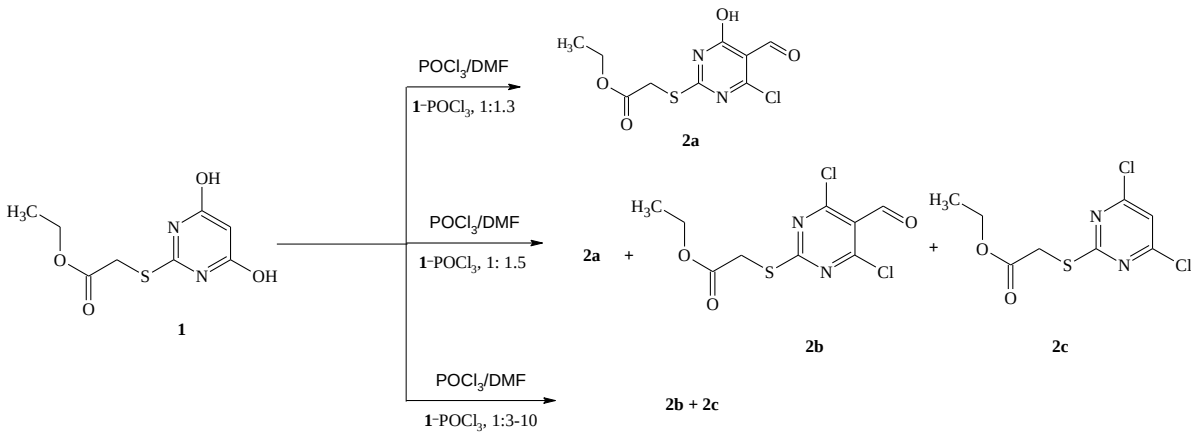
Изучение взаимодействия этил[(4,6-дигидроксипиримидин-2-ил)тио]ацетата с реактивом Вильсмайера-Хаака

Офицерова Е.С., Шкляренко А.А., Яковлев И.П., Федорова Е.В.
Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия, Санкт-Петербург
E-mail: OfizerovaES@mail.ru

Одним из основных способов введения в молекулу гетероциклических соединений карбонильной группы является формилирование по Вильсмайеру-Хааку. Нами были проведены реакции формилирования этил[(4,6-дигидроксипиримидин-2-ил)тио]ацетата **1**, представляющего интерес для синтетической химии в качестве синтона для получения более сложных конденсированных систем . Было выявлено, что параллельно с процессом формилирования соединения **1** протекает нуклеофильное замещение одной или двух гидроксильных групп в пиримидиновом кольце на атом хлора [1].

При изменении мольного соотношения субстрат **1**-хлорокись фосфора образуются различные продукты реакции (схема 1). Формилирование соединения **1** при мольном соотношении субстрат **1**-хлорокись фосфора 1:3-10 приводит к образованию смеси продуктов **2b,c.** Снижение количества хлорокиси фосфора по отношению к субстрату **1** (1:1.3) приводит к образованию монохлорпроизводного **2a**. При мольном соотношении субстрат **1**-хлорокись фосфора 1:1 образование продуктов формилирования не происходит.

Схема 1. Взаимодействие этил[(4,6-дигидроксипиримидин-2-ил)тио]ацетата 1 с реактивом Вильсмайера-Хаака



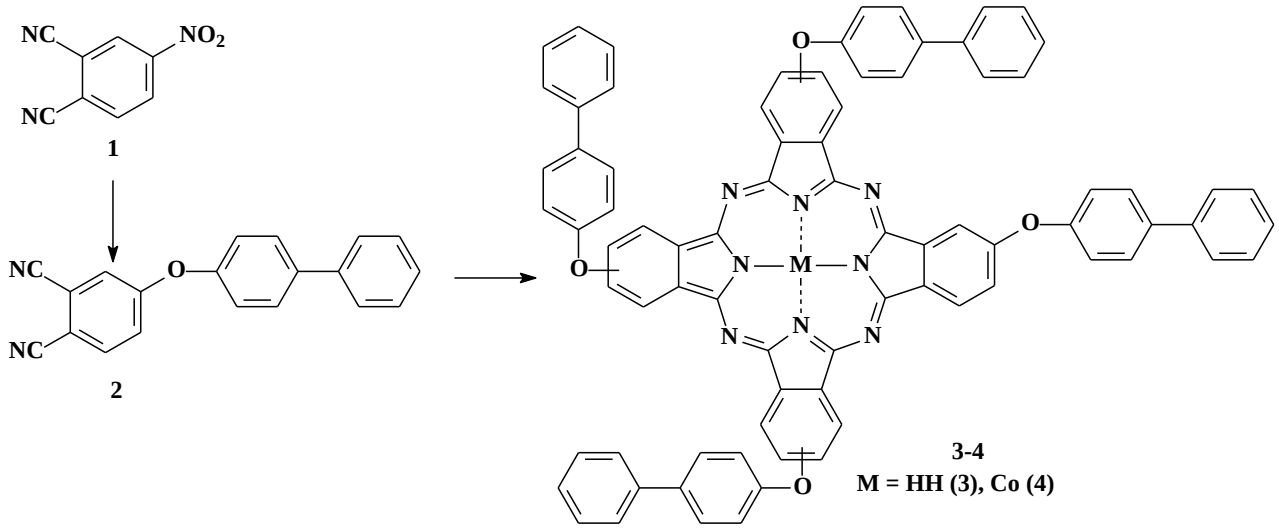
Список литературы

[1] Frank Seela, Herbert Steker // Helvetica Chimica Acta. 1986. V. 69. P. 1602-1613.

Тетра-(4-бифенилокси)фталоцианины

Пелёдина А.А., Тихомирова Т.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П.
Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ МГЦ, Иваново, Россия
E-mail: tararjkina@mail.ru

Незамещенные фталоцианины (Pc) нерастворимы в большинстве растворителей, что ограничивает их возможные области применения. Введение на периферию молекулы Pc объемных заместителей придает им способность растворяться в органический растворителях, что позволяет, применить хроматографические методы очистки и существенно расширить области практического использования. В связи с вышесказанным, целью данной работы является синтез и исследование физико-химических свойств фталоцианинов, содержащих бифенилоксизаместители (**3, 4**).



Схема

Нуклеофильным замещением нитрогруппы в 4-нитрофталонитриле на бифенилоксигруппу был получен 4-бифенилоксифталонитрил.

Синтез фталоцианинов (**3,4**) осуществляли взаимодействием фталонитрила **2** с ацетатом магния и кобальта при температуре 185-190^{o}C. Синтезированные фталоцианины промывали концентрированной соляной кислотой до бесцветных фильтратов и водой до нейтральной среды, окончательную очистку проводили колоночной хроматографией. При этом происходит деметаллизация $MgPc(4\text{-}OC_6H_4C_6H_5)_4$ с образованием соответствующего лиганда (**3**).

Подтверждение состава и структуры синтезированных соединений проводили с привлечением комплекса физико-химических методов анализа.

Полученные фталоцианины (**3, 4**) обладают растворимостью в хлороформе, ацетоне и ДМФА, что позволило изучить их спектральные характеристики в данных растворителях.

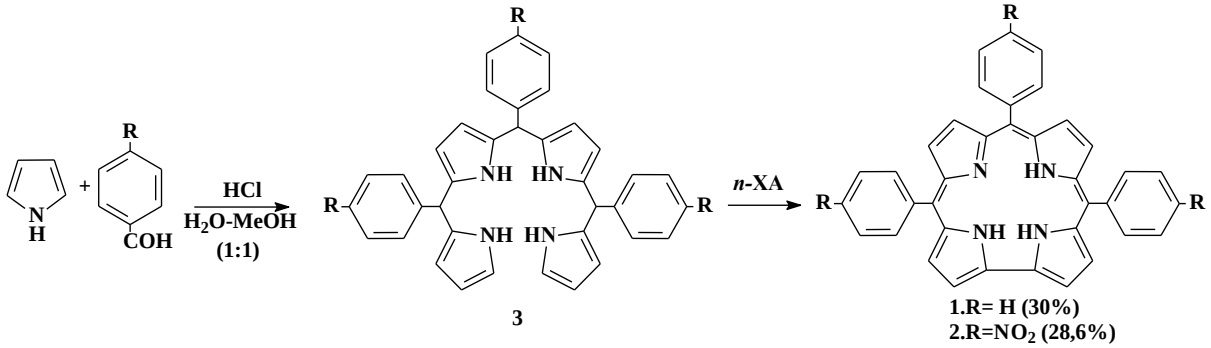
Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ.

Синтез *мезо*-арилзамещенных корролов и их металлокомплексов

Петрова Д.В., Семейкин А.С., Сырбу С.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет
Иваново, Россия
dar.isuct@yandex.ru

Взаимодействием бензальдегида с избытком пиррола, последующим замыканием и окислением линейного продукта конденсации **3** *n*-хлоранилом были получены *мезо*-5,10,15-трифенилкоррол **1** (**ТФК**) и *мезо*-5,10,15-три(4-нитрофенил)коррол **2** (**ТНФК**). (Схема)

Схема



Полученные корролы, обладают сопряженной ароматической макрогетероциклической системой аналогичной порфириновой, однако благодаря суженной и искаженной внутренней полости, координационные свойства корролов отличаются от таковых для порфиринов. Поэтому, нами была исследована реакция комплексообразования солей металлов с синтезированными корролами в различных растворителях с целью получения металлокомплексов корролов (табл.).

Таблица. Металлокомплексы корролов.

Соли металлов	Растворитель	Лиганд	Условия	Комплекс	Выход
$Cu(OAc)_2$	ТГФ	ТФК	Кт	CuТФК	97%
Cu(3-бутилпентан дионат-2,4)$_2$	CH_2Cl_2	ТНФК	Тк	CuТНФК	92%
AgOAc	Пиридин	ТФК	80°С	AgТФК	46%
$FeCl_2$	ДМФА	ТФК	Тк	FeТФК	58%
$Mn(OAc)_2$	ДМФА	ТФК	Тк	MnТФК	76%
$Co(OAc)_2$	ДМФА	ТФК	Тк	CoТФК	51%

Структура всех полученных соединений доказана спектральными методами (^{1}Н ЯМР, ИК, ЭСП и масс-спектрометрии), а их чистота охарактеризована данными ТСХ и элементного анализа.

Работа выполнена в рамках выполнения Государственного задания Министерства образования и науки РФ.

Твердофазное получение водорастворимых полимерных композиций, содержащих Со-фталоцианин

Печникова Н.Л., Макаревская Т.Ю., Агеева Т.А.
НИИ Макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета,
Иваново, Россия
E-mail: peclin@mail.ru

Получение водорастворимых композитов с использованием различных биологически активных веществ является перспективным направлением. Однако большинство физиологически активных соединений либо мало растворимы, либо не растворимы в водных средах. Поэтому вопрос придания или увеличения водорастворимости таких веществ весьма актуален [1]. Одним из возможных способов решения данной задачи является механохимический подход для твердофазного получения водорастворимых органических композиций на основе полимеров и тетрапиррольных макрогетероциклов. Возможности твердофазного взаимодействия полимеров и макроциклов были показаны на примере карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и Со-фталоцианина, не растворимого в водных средах.

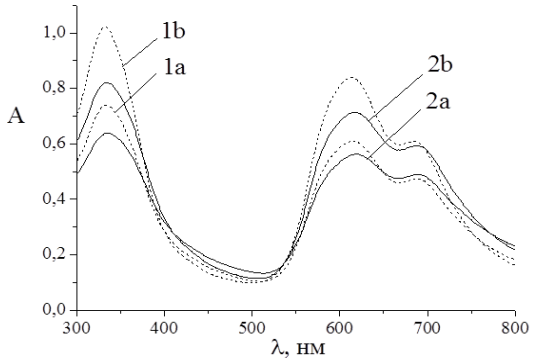


Рис. 1. ЭСП водных растворов композитов КМЦ с Со- фталоцианином (a- массовое содержание макроцикла в композите 1,1%; b – 1,2%) при ультразвуковом воздействии (1) и без него (2).

Были получены водорастворимые композиты с различным содержанием макроциклического соединения в системе КМЦ – Со-фталоцианин. Переход Со-фталоцианина в водный раствор определяли спектрофотометрически по электронным спектрам поглощения (ЭСП) приготовленных растворов. С целью стабилизации водные растворы композитов подвергали ультразвуковому воздействию (рис. 1). Данный подход позволил получить водорастворимые фталоцианин-полимерные композиты с повышенным содержанием Со-фталоцианина в системе.

Работа выполнена при Финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 15-03-07548).

Список литературы

[1] Душкин А.В., Метелева Е.С., Чистяченко Ю.С., Халиков С.С. // Фармацевтические науки. 2013. № 1. С. 741-749.

Состав и структура желчных камней

Пичугина А.А., Цыро Л.В., Унгер Ф.Г.
Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
E-mail: alina.com9@mail.ru

Организм человека создает различные отложения в виде органоминеральных агрегатов, которые играют важную роль в его функционировании. Образование органоминеральных агрегатов происходит в основном в кровеносных сосудах, почках и мочевыводящих путях, желчных путях, слюнных и поджелудочной железах и оказывают негативный эффект на организм человека. К одним из таких новообразований организма относятся желчные камни, которые представляют собой органоминеральные агрегаты, состоящие из органических и неорганических фаз. Исследование химического состава и структуры желчных камней имеет важное значение, поскольку оно обеспечивает информацию, которая может быть полезна для практикующих врачей в плане понимания основной причины возникновения желчекаменной болезни и методов ее лечения.

Цель данной работы заключалась в исследовании минерального состава и структуры желчных камней методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.

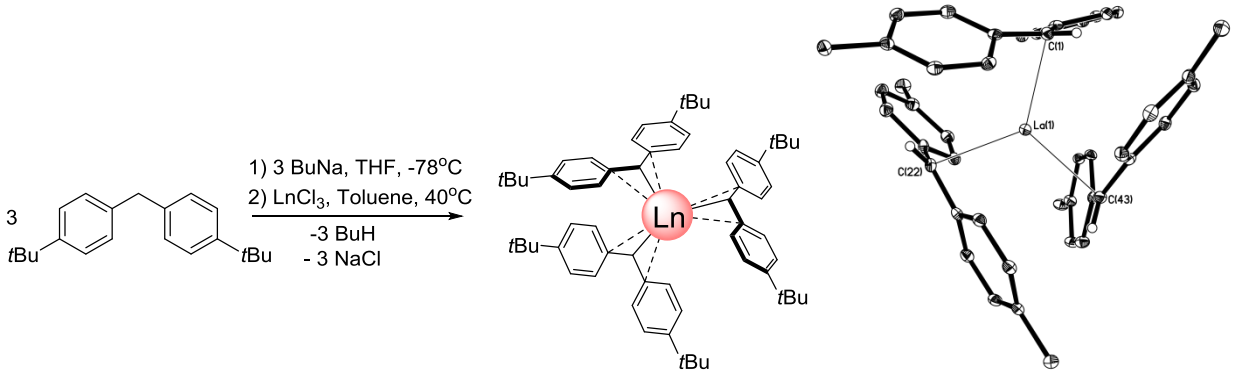
Согласно результатам рентгенофазового анализа, желчные камни имеют рентгеноаморфную структуру и состоят преимущественно из фазы холестерина. В некоторых исследуемых камнях были найдены фазы карбоната кальция в виде ватерита, арагонита, кальцита, и оксалата кальция. Для более детального исследования состава и структуры желчных камней был применен метод ИК-спектроскопии, благодаря которому удалось установить такие соединения, которые не видит рентгенофазовый анализ ввиду аморфности образцов. Так методом ИК-спектроскопии установлено, что в состав всех образцов помимо холестерина (полосы поглощения при 3800, 2932, 1462, 1376, 1054, 800 $см^{-1}$) входят молекулы билирубина и билирубината кальция, о чем свидетельствуют полосы поглощения при 3395 $см^{-1}$ (валентные колебания NH-группы пиролла в билирубние), 1670 $см^{-1}$ (валентные колебания связей C=O, C–N, C=C билирубината кальция), 1237 $см^{-1}$ (колебания связей кольца ν(C–O), ν(C–H), δ(N–H) в билирубинате кальция) и 838 $см^{-1}$ (колебания связей C–H вне плоскости изгиба билирубина). Наличие в ИК-спектрах полос поглощения при 1160, 1133, 955, 694, 591 и 522 $см^{-1}$ свидетельствует о присутствии в структуре желчных камней ионов PO_4^{3-}, которые находятся в них в виде гидроксиапатита и фосфата кальция. Полосы поглощения при 883, 737 и 669 $см^{-1}$ относятся к колебаниям связей CO_3^{2-}, входящих в структуру желчного камня.

Таким образом, в работе исследован минералогический состав желчных камней, в результате которого установлено, что в состав желчного камня помимо холестерина входят билирубин и его соли, карбонат кальция, фосфат кальция и гидроксиапатит.

Трисалкильные комплексы редкоземельных элементов, содержащие активную M-C связь. Синтез, строение и изучение каталитической активности полимеризации изопрена

Планкин Г.С., Селихов А.Н., Трифонов А.А.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского;
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук;
Нижний Новгород, Россия
E-mail: g_krik@mail.ru

По реакции обмена между *p,p*-дитретбутилдифенилметанидом натрия (NaTBDM) и хлоридами трехвалентных лантаноидов ($LnCl_3$) была получена серия новых трисалкильных комплексов редкоземельных элементов $Ln(TBDM)_3$.



Методом РСА установлено, что комплексы изоструктурны и не содержат в своем составе координированных оснований Льюиса. Комплексы продемонстрировали высокую термическую стабильность, обусловленную делокализацией отрицательного заряда алкильных лигандов за счет сопряжения с фенильными заместителями. Трисалкильные производные в составе трехкомпонентных и двухкомпонентных каталитических систем проявили активность в полимеризации изопрена. Комплексы показали высокую каталитическую активность в реакциях гидрофункционализации ненасыщенных субстратов, они позволяют проводить гидрофосфинирование дифенилфосфином дифенилацетилена со 100% конверсией и селективностью. Были исследованы реакции $Ln(TBDM)_3$ с H_2, $PhSiH_3$ и $[NHEt_3][BPh_4]$ как возможный подход к другим классам органических производных Ln(III).

Оценка кислотности продуктов реакции диалкилфосфитов с гексакарбонилхромом(0)

Плотникова А.В., Адельшина М.В., Курамшин А.И., Галкин В.И.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
E-mail: anezka_93@mail.ru

Ранее на нашей кафедре было обнаружено [1], что при взаимодействии гексакарбонилметаллов группы хрома с диметилфосфитом происходит стабилизация металлоцентром гидрокси-таутомерной формы фосфита, причем находящийся в комплексе фосфит проявляет кислые свойства.

Мы решили изучить результаты взаимодействия других диалкилфосфитов с гексакарбонилхромом(0). Для выяснения зависимости значения кислотности гидрокси-таутомерной формы диалкилфосфита, координированного с металлоцентром, от строения диалкилфосфита мы провели квантовохимическое определение статической и динамической кислотности модельных соединений с хромом.

Для расчетов по методу функционала плотности был выбран гибридный метод B3LYP с обменным функционалом Бекге (B3) и корреляционным функционалом Ли, Янга и Пара (LYP) в валентнорасщепленном базисе LANL2DZ, учитывающим все электроны, с добавлением поляризационных функций, применимым для расчета структур, содержащих атомы хрома. Полная оптимизация геометрии проведена для всех структур с использованием схемы Берни.

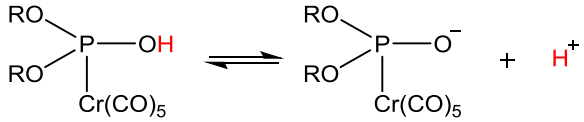


Таблица 1. Динамическая кислотность - pK_a (рассчитано B3LYP/LANL2DZ).

R	**pK_a**	**D(Cr-P), кДж/моль**
CH_3	-1.06	252
C_2H_5	+0.54	240
n-C_3H_7	+1.12	233
i-C_3H_7	+0.48	241
n-C_4H_9	+2.01	229
n-C_5H_{11}	+3.12	223

В качестве статического показателя кислотности мы брали вычисленный относительный положительный заряд на атоме водорода в $(CO)_5Cr(RO)_2P–OH$. В качестве динамического параметра мы рассчитывали константу диссоциации связи O–H.

Список литературы

[1] Plotnikova, A. V. The Acidity of the Hydroxy-tautomeric form of Dimethylphosphite stabilized with Chromium Group Metals / A. V. Plotnikova, A. I. Kuramshin, V. I. Galkin // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. – 2016. – Vol. 191. – Is. 11-12. – P. 1568-1569.

Окислительное расщепление циклогептанона

Подрезова Е.В.[1], Ларькина М.С.[2], Подрезов В.В.[1],
Мациевский А.М.[2]
[1] *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия*
[2]*Сибирский государственный медицинский университет, Томск, Россия*
E-mail: katerina.podrezova06@mail.ru

Алифатические циклические кетоны широко применяются во многих областях химической промышленности, такой спрос обусловлен тем, что они являются доступными и безопасными реагентами [1].

Известно, что в настоящее время из циклических кетонов получают ω-производные карбоновых кислоты и их эфиры, которые используются в качестве прекурсоров радиофармацевтических препаратов (РФП) [2].

В нашей работе для получения этих прекурсоров был выбран способ, основанный на окислительном расщеплении алифатических циклических кетонов действием пероксида водорода в присутствии иода и солей меди (I) (рис. 1) [3].

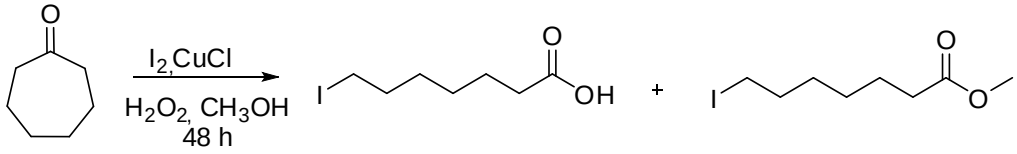


Рис. 1. Окислительное расщепление циклогептанона.

Как видно из рис. 1 при расщеплении циклогептанона в среде метилового спирта образуется два продукта: кислота и ее метиловый эфир, с выходами 5% и 60-70%, соответственно.

Ввиду того, что эфир получали с примесями исходного непрореагировавшего кетона, необходимо было проводить дополнительную очистку. Для этой цели была выбрана колоночная хроматография на силикагеле В качестве элюирующей системы выбран гексан. Выход продукта составил 65%.

Таким образом, оптимизирована простая методика очистки 7-иодгептаноата, который в дальнейшем будет использован как прекурсор для новых РФП в ядерной медицине.

Список литературы

[1] Hua T. // Tetrahedron. 2011. Vol. 67. P. 1074-1080.
[2] Kulibaba E.V., Larkina M.S. // IX international conference of young scientists on chemistry «Mendeleev 2015». 2015. P. 250.
[3] Юсубов М.С., Жданкин В.В., Ларькина М.С., Дрыгунова Л.А. Способ получения ω-иодалифатических карбоновых кислот и их эфиров. Патент РФ № 2012136163/04, 2013.

Синтез амфифильных блок сополимеров в присутствии переключаемых RAFT-агентов

Полозов Е.Ю., Куликов Е.Е, Зайцев С.Д.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: yegor.polozov@mail.ru

Достижения в области химии полимеров конца XX в. обозначены развитием методов контролируемого радикального синтеза, которые позволяют получать полимеры различной архитектуры и с заданными молекулярно-массовыми характеристиками. Среди этих методов радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи, протекающая по механизму присоединения-фрагментации (в англоязычной литературе обозначаемая как RAFT, или reversible-addition fragmentation chain transfer) имеет ряд несомненных преимуществ, связанных с эффективностью, простотой и универсальностью. Во множестве различных макромолекулярных структур особое место занимают амфифильные блок сополимеры, представляющие значительный научный интерес благодаря своей способности к самоорганизации в водной среде с образованием мицелл и наноразмерных структур. Амфифильные блок сополимеры могут быть использованы в различных технологиях, начиная с агрохимии и пищевой промышленности, заканчивая медициной и наноэлектроникой. Однако на синтез амфифильных блок сополимеров методом RAFT полимеризации накладываются определенные ограничения, связанные с подбором условий для конкретного мономера или мономеров, а в особенности это касается синтеза блок сополимеров, составленных из звеньев активных и неактивных мономеров. Новый класс RAFT-агентов, получивших в иностранной литературе название «switchable RAFT-agents» (переключаемые RAFT-агенты), показал свою эффективность в синтезе амфифильных блок сополимеров. Особенность таких RAFT-агентов заключается в том, что в зависимости от условий полимеризационной среды, они могут быть успешно применены для полимеризации активных или неактивных мономеров, что открывает широкие возможности синтеза амфифильных блок сополимеров. Целью данной работы явилось изучение контролируемой радикальной полимеризации ряда активных и неактивных мономеров в присутствии RAFT-агентов названного выше класса. Определены оптимальные условия для получения узкодиспесрных гомо и блок сополимеров. Изучено влияние условий полимеризационной среды (температура, природа растворителя и т.д.) на устойчивость апробированных RAFT-агентов и полученных на их основе макро-RAFT-агентов.

Влияние набухания на свойства полимерных материалов

Попова М.С.[1], Будников С.Ю.[2]
[1] *Школа юного исследователя института прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

Полимерные материалы всё глубже проникают в нашу повседневную жизнь находя применение в самых различных областях. И полимеры, как и прочие материалы, взаимодействуют с окружающей средой, порой, в силу своего строения, весьма интересными способами. Одним из основных факторов среды, оказывающим влияние на полимерные материалы, является содержащаяся в воздухе вода.

Молекулы воды, накапливаясь в полимере, увеличивают подвижность сегментов и уменьшают их межмолекулярное взаимодействие. Это явление может оказать заметное влияние на эксплуатационные характеристики полимера. Поэтому цель данной работы – изучить влияние набухания на такие свойства полимеров, как оптические и физико-механические, сравнив эти показатели для сухих и набухших полимерных материалов.

При проведении работы сначала были синтезированы полимеры: полиметилметакрилат (ПММА), а также сополимеры изоборнилакрилата и метилметакрилата в различных составах. Синтез проводился методом полимеризации в массе при температуре 60 градусов Цельсия, в качестве инициатора использовался динитрил азоизомасляной кислоты. Из полученных полимеров были изготовлены плёнки методом полива. Исследовалась кинетика набухания этих полимеров в воде. Затем сравнивались физико-механика и светопропускание набухших и ненабухших пленок. Светопропускание снималось с помощью УФ-спектрофотометра Shimadzu UV-1800, а физико-механические свойства, а именно прочность материалов при растяжении, - на установке Zwick/Roell Z005.

В результате исследования выяснилось, что светопропускание набухших плёнок, то есть тех, которые в течение недели находились в дистиллированной воде, ухудшилось по сравнению с ненабухшими плёнками. И хотя с результатами механических испытаний только предстоит ознакомиться, уже можно судить о негативном влиянии набухания на свойства полимеров как оптических материалов.

Получение лактида из молочной кислоты в присутствии соединений редкоземельных металлов

Порываева Е.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
Нижегородский государственный педагогический университет им. К. Минина, Нижний Новгород, Россия
E-mail: ekaterinaporyvaeva@mail.ru

Согласно литературным данным, синтез лактида напрямую из молочной кислоты, как правило, включает стадию синтеза смеси олигомеров молочной кислоты и стадию их дальнейшей каталитической или термической деполимеризации с образованием лактида [1]. Высокий выход лактида обеспечивает использование в качестве катализаторов соединений олова, сурьмы и свинца, которые, при всей своей эффективности, являются тяжелыми металлами и нежелательны к применению в медицине и пищевой промышленности.

Целью данной работы было исследование возможности применения в синтезе лактида таких соединений редкоземельных металлов, как оксид празеодима(III) и хлорид церия(III), в качестве низкотоксичных катализаторов. Эффективность катализатора оценивалась по степени олигомеризации (DPn) молочной кислоты на первой стадии и по выходу лактида на второй стадии, на основании данных спектроскопии ЯМР 1Н.

Результаты синтеза при использовании оксида празеодима и хлорида церия заметно превосходят аналогичные данные по контрольному опыту (Таблица 1). Кроме того, молекулярная масса непрореагировавшего на второй стадии синтеза кубового остатка составила всего 2.4 и 2.8 кДа соответственно, против 13 кДа в контрольном опыте. Это доказывает возможность использования данных соединений в качестве катализаторов при синтезе лактида.

Таблица 1. Олигомеризация молочной кислоты и термодеструкция ее олигомеров в присутствии каталитических количеств соединений редкоземельных металлов.

№ опыта	Катализатор[a]	$T_{олиг.}$, °C	DP_n	$T_{деп.}$, °C	ω(I)[b], %	ω(II)[b], %	Выход лактида, %
1	-	180	3.2	200	60	33	24
2	Pr_2O_3		4.7		80	16	52
3	$CeCl_3 \cdot 7H_2O$		4.2		47	15	46

[a] Количество катализатора: 0.8 моль % для оксида празеодима, 1.6 моль % для хлорида церия относительно количества молочной кислоты. [b] I – смесь молочной кислоты и лактида; II – кубовый остаток, не подвергшийся термодеструкции.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 4.70.2014).

Список литературы

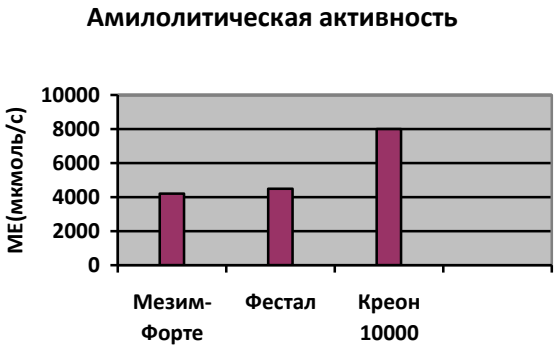
[1] Baick I.H., Luciani C.V., Park S.Y., Lim T., Choi K.Y. Ind. Eng. Chem. Res. 2012, 51, 16617.

Ферментативная активность некоторых фармацевтических препаратов панкреатического ряда

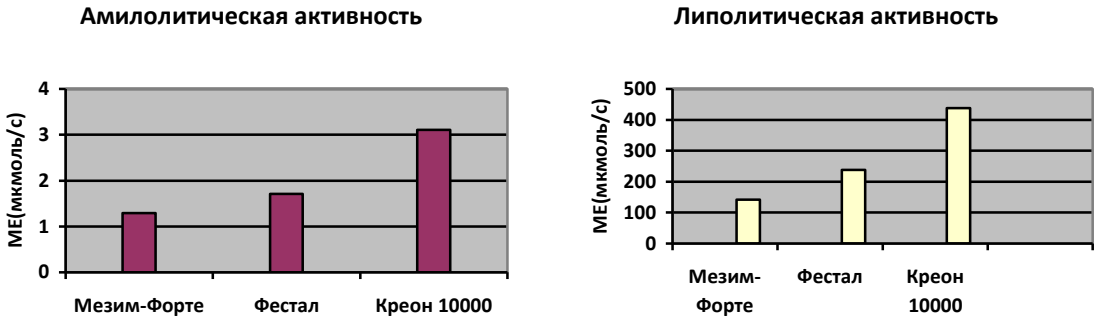
Поскин Н.Д.[1], Анашкина А.А [2], Антонова Е.Н. [2]
[1]*МБОУ Лицей №165 имени 65-летия «ГАЗ», Нижний Новгород*
[2]*Нижегородская государственная медицинская академия, Нижний Новгород*
E-mail: natalia.78@mail.ru

В современном обществе всё более распространены проблемы с пищеварением. Так болезни поджелудочной железы занимают третью часть от общего количества заболеваний органов брюшной полости. Следовательно, значительно возрастает спрос на препараты, оказывающие направленное воздействие на процессы переваривания пищи, то есть ферментные препараты. Данные средства способны корректировать как незначительные нарушения деятельности желудочно-кишечного тракта, так и лечить хронические заболевания органов пищеварения. Поэтому нами была исследована ферментативная активность некоторых препаратов панкреатического ряда (Креон 10000, Мезим-Форте и Фестал) в приближённых к реальным условиям.

Ферментативная активность препаратов по рецепту:



Рассчитанная ферментативная активность препаратов:



В результате проведённого исследования, можно сделать вывод, что полученные данные соответствуют показателям производителей исследуемых лекарственных средств и согласуются с обещанным эффектом у дорогих препаратов.

Применение нафтеновых масел Nytex 810 и Nytex 820 при пластификации поливинилхлорида

Проворова Э.Р.[1], Нафикова Р.Ф.,[2] Ахметханов Р.М.[1]
[1]*Башкирский Государственный Университет,*
Уфа, Россия
[2] *ПАО «Каустик»,*
Стерлитамак, Россия
E-mail: provorova.elia@mail.ru

В настоящее время широкий ассортимент пластификаторов используется для придания полимерным композициям эластичности и пластичность при их переработке и эксплуатации. С развитием полимерной промышленности стали применяться нафтеновые масла в качестве вторичных пластификаторов для полимеров на основе поливинилхлорида (ПВХ) совместно с диоктилфталатом (ДОФ), составляя 5-20 % пластифицирующей композиции. Нафтеновые масла, содержащие в своем составе до 60 % ароматических соединений, в составе ПВХ-композиций улучшают некоторые технологические и эксплуатационные показатели.

В связи с этим актуальным является выявление закономерностей влияния нафтеновых масел на термический и термоокислительный распад поливинилхлорида, а так же оценка их влияния на реологические свойства расплава полимера. В качестве объектов изучения использовались нафтеновые масла марок Nytex 810 и Nytex 820.

В процессе испытаний было установлено, что Nytex 810 и Nytex 820 в интервале концентраций до 40 масс.ч./100 масс.ч. ПВХ, в условиях термоокислительной деструкции ПВХ при температуре 175 C^0 оказывают

значительно меньшее ускоряющее влияние на процесс дегидрохлорирования полимера в сравнении с пластификатором диоктилфталатом. Дополнительное введение нафтеновых масел в пластифицированный диоктилфталатом ПВХ приводит к закономерному замедлению распада полимера. Полученные закономерности также подтверждены по показателю «время термостабильности».

Показано, что в результате сочетания изученных нафтеновых масел с диоктилфталатом практически не наблюдается дополнительного влияния на показатель текучести расплава пластифицированного полимера.

Таким образом, на основании полученных результатов можно констатировать, что добавки Nytex 810 и Nytex 820 можно использовать при пластификации ПВХ сочетая их с ДОФ, при этом возникает возможность частичного выведения из состава полимерной рецептуры стабилизатора.

Исследование фотохимической реакции фенилазида с азидосодержащими субстратами в полярных растворителях

Пронина А.Л., Будруев А.В., Одиноков А.В.
Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: nastenkapronina@bk.ru

При исследовании фотолиза фенилазида в присутствии азида натрия в полярном нуклеофильном растворителе – этаноле, нами обнаружено образование неизвестного ранее продукта реакции. Этот продукт удалось выделить и охарактеризовать физико-химическими методами анализа.

Фотохимический распад фенилазида происходит через образование интермедиатов (**A**–**C**). В присутствии азида натрия может протекать реакция нуклеофильного присоединения азидной группы к гетерокумуленовому фрагменту 1,2-дидегидроазепина (**C**) с образованием 2-азидо-азепин-аниона (**E, D**). Этот анион может взаимодействовать с ионами водорода с образованием 2-азидо-1H-азепина (**2**), который по механизму 1,5-сигматропного протонного сдвига переходит в стабильный 2-азидо-3H-азепин (**3**).

Предположительно, 2-азидо-3H-азепин (**3**) при дальнейшем фотохимическом распаде и циклоизомеризации с расширением кольца образует диазоцин (**C'**), масса которого равна 106, что соответствует массе самого стабильного иона зафиксированного при регистрации масс спектров продукта с ионизацией методом электронного удара. А так же возможно образование 1,2-дигидропиридин-2 карбонитрила (**4**) при сужении кольца (**C'**) или из 1H-

азепиннитрена (**A'**), что соответствует колебаниям нитрильной группы выделенного продукта в ИК спектре.

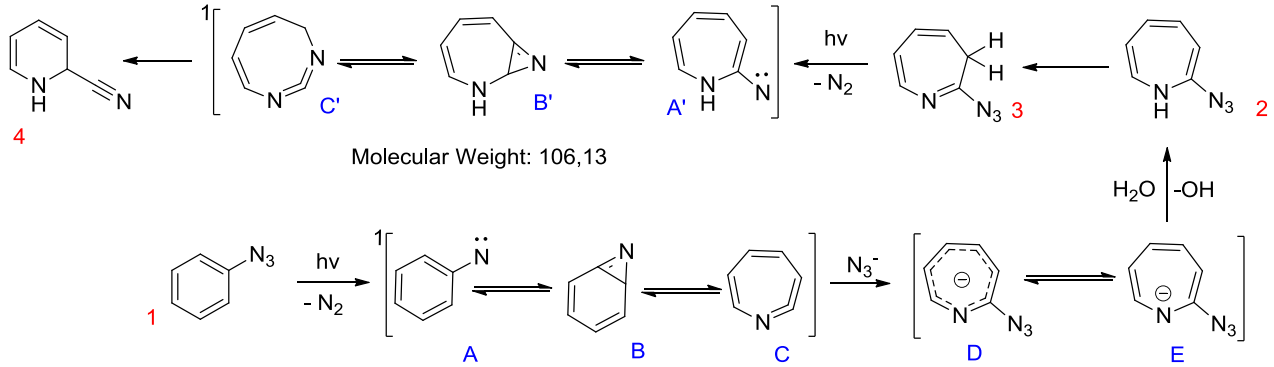


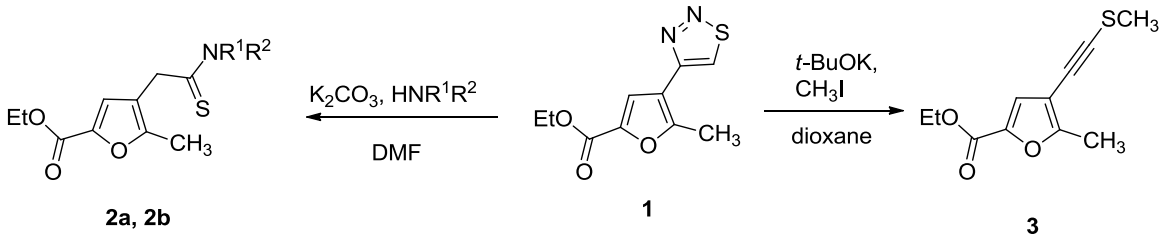
Рис.1. Схема фотолиза фенилазида в присутствии азида натрия.

Трансформация производных 4-(фуран-3-ил) -1,2,3-тиадиазола под действием сильных оснований

Ремизов Ю.О., Певзнер Л.М., Петров М.Л.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: yuriremizov@yandex.ru

В настоящее время развитие и улучшение методов получения гетероароматических систем является одним из быстро развивающихся направлений современной химии. Фурилтиадиазолы благодаря способности незамещенного в 5-ое положение 1,2,3-тиадиазольного цикла образовывать под действием сильных оснований реакционноспособных алкинтиолатов могут быть использованы для получения обладающих полезными свойствами продуктов как фуранового ряда, так и различных конденсированных гетероциклических структур.

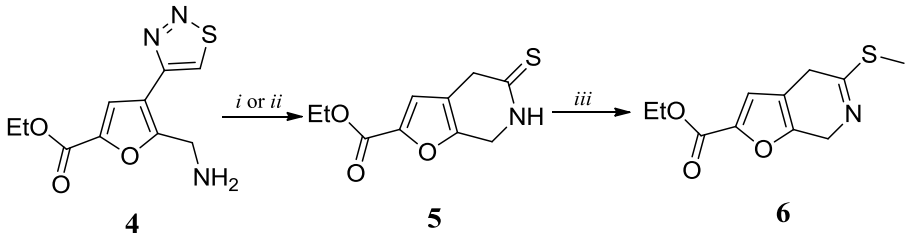
Нами было изучено действие сильных оснований на этиловый эфир 5-метил-4-(1,2,3-тиадиазол-4-ил)фуран-2-карбоновой кислоты в различных условиях. Так, при взаимодействии фурилтиадиазола **1** с карбонатом калия в диметилформамиде в присутствии избытка первичного или вторичного амина приводит к образованию соответствующих тиоацетамидов **2a** и **2b**. Метилэтинилсульфид **3** был получен в результате разложения тиадиазола **1** действием трет-бутилата калия в диоксане в присутствии йодистого метила.



2a, 2b — 1 — 3

(a): HNR^1R^2 = cyclohexylamine; (b): HNR^1R^2 = morpholine

В случае, когда в соседнем по отношению к тиадиазольному заместителю положении фуранового кольца находилась аминогруппа, реакция раскрытия 1,2,3-тиадиазольного кольца привела к образованию этилового эфира 5-тиоксо-4,5,6,7-тетрагидрофуро[2,3-c]пиридин-2-карбоновой кислоты **5.**



4 — **5** — **6**

i: (1) K_2CO_3, DMF, 120°C (2) H_2O; *ii*: (1) *t*-BuOK, THF, 60°C, (2) AcOH, (3) H_2O;
iii: CH_3I, K_2CO_3, DMF

Влияние кальциевых солей жирных кислот на фазовое равновесие в системе МЭЖК-глицерин-кальциевые соли

Рогожин А.Е.[1,2], Есипович А.Л.[1,2], Канаков Е.А.[1,2], Миронова В.Ю.[1], Отопкова К.В.[1], Щегутова Е.Н.[1]

[1]*Дзержинский политехнический институт (филиал) Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева, Дзержинск, Россия*

[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

E-mail: anton.dpi@yandex.ru

По прогнозам к концу XXI века средняя температура воздуха повысится на 2,9-6,4 ^{0}C из-за повышения концентрации парниковых газов. Решением данной проблемы является использование альтернативных источников химического сырья, в том числе метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК).

Основным побочным продуктом, образующимся в процессе производства МЭЖК, являются соли жирных кислот. Их наличие затрудняет разделение продуктов реакции переэтерификации глицерина и МЭЖК. Поэтому важно

исследовать влияния солей жирных кислот на фазовое равновесие в системе МЭЖК-глицерин-кальциевые соли.

Полученная диаграмма фазовых равновесий трехкомпонентной системы МЭЖК-глицерин-кальциевые соли жирных кислот показана на рисунке 1.

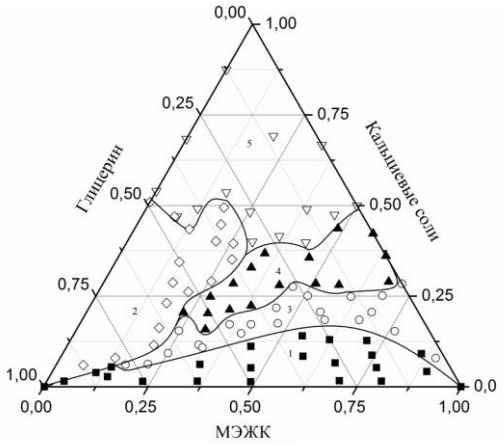


Рис. 1. Тройная диаграмма распределения фаз в трехкомпонентной системе МЭЖК-глицерин-кальциевые соли. ■, ◊ – область расслаивания; ○ – область устойчивой эмульсии; ▲– область образования геля; ▽ – твердая фаза.

В области 1 во всех соотношениях компонентов происходило разделение фаз, данная область характерна для продуктов реакции переэтерификации рапсового масла метанолом с использованием CaO в количестве 1 % масс. от массы масла. Использование большего количества катализатора приводит к увеличению количества солей жирных кислот в реакционной смеси (области 3 и 4), что затрудняет разделение продуктов реакции и является нежелательным.

Влияние состава гибридных органо-неорганических сополимеров, содержащих полититаноксид, на их фотохромные свойства

Рябкова О.А., Шарова А.Ю., Саломатина Е.В., Смирнова Л.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: salomatina_ev@mail.ru

Разработка новых оптически прозрачных гибридных полимерных композитов, состоящих из полититаноксида (ПТО) и органического полимера, является актуальной задачей современной науки и техники. ПТО в органических средах обладает выраженной способностью к одноэлектронному переходу $Ti^{4+} + e^- \rightleftarrows Ti^{3+}$ при УФ-воздействии, что визуально проявляется как обратимое потемнение материалов. Эффективность этого перехода может достигать ~ 50%, что существенно выше, чем для TiO_2 (~ 20 %). Такие композиты могут найти широкое применение в качестве высокоактивных

фотокатализаторов, элементов солнечных батарей, самоочищающихся материалов. В связи с этим немаловажным является вопрос о возможности регулирования скорости и глубины фотохромного перехода титана в материалах с различным назначением.

Целью работы явился синтез оптически прозрачных органо-неорганических сополимеров на ПТО и органических мономеров (2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА), винилбутилового эфира, бутилметакрилата (БМА), 2-этилгексилакрилата, метилметакрилата (ММА), изоборнилакрилата и стирола) и изучение их оптических и физико-механических свойств. Оптически прозрачные материалы (Т ~ 90 %) с различным соотношением компонентов были получены «двухстадийным» методом, сочетающим гидролитическую поликонденсацию алкоксида титана в среде органического мономера при 25 °С и последующую полимеризацию последнего при 70 °С. Установлено, что независимо от состава сополимеры обладают уникальными оптическими свойствами - способностью к фотохромным переходам $Ti^{4+}+e^- \rightleftarrows Ti^{3+}$ при световом воздействии. Оказалось, что глубина и скорость как затемнения, так и просветления образцов зависит от из состава (рис. 1).

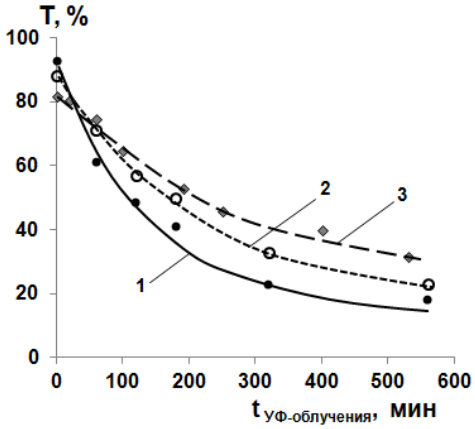
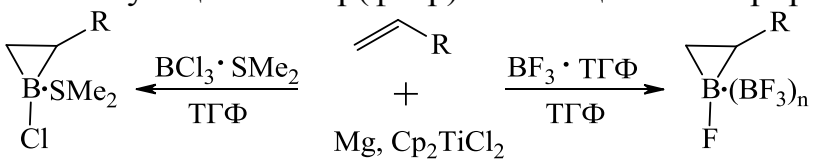


Рис. 1. Изменение светопропускания (Т, %) сополимеров на λ = 700 нм в процессе их УФ-облучения:
1 – [ГЭМА]/[ПТО] = 1:6;
2 – [ГЭМА]/[ПТО]/[БМА] = 1:4:2;
3 – [ГЭМА]/[ПТО]/[ММА] = 1:4:2.
Толщина образцов – 1 мм.

Синтез 4-замещенных 2-фенил-1,3,2-диоксабороланов реакцией 2-замещенных 1-фенилбориранов с *N*-метилморфолин-*N*-оксидом

Рязанов К.С., Хусаинова Л.И., Хафизова Л.О., Тюмкина Т.В., Джемилев У.М.
Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия
E-mail: RyazanovKS@outlook.com

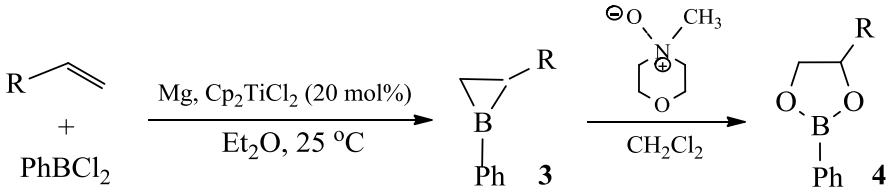
Недавно нами впервые были осуществлены реакции прямого циклоборирования *α*-олефинов с помощью $BCl_3 \cdot SMe_2$ (или $BF_3 \cdot ТГФ$) в присутствии металлического магния и катализатора Cp_2TiCl_2 [1, 2] с образованием соответствующих 1-хлор(фтор)-2-замещенных бориранов **1,2.**



1 **2**

R=Bu, Hex,Oct, Ph, Bn

В продолжении этих исследований нами изучено каталитическое взаимодействие $PhBCl_2$ с *α*-олефинами в условиях (*α*-олефин : $PhBCl_2$: Mg : Cp_2TiCl_2 = 1 : 1.2 : 4 : 0.2, Et_2O, ~ 25 °C, 14 ч).



R=Bu (**a**), Hex (**b**), Oct (**c**), Ph (**d**), *o*-MePh (**e**), *m*-MePh (**f**), *p*-MePh (**g**)

В отличие от 1-хлор(фтор)-2-замещенных борираноов **1**,**2**, которые представляют собой комплексы с SMe_2 и ассоциаты с BF_3, 1-фенил-2-алкил(арил,бензил)бораны **3** выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы спектральными методами. Полученные бораны **3** чувствительны к воздуху и влаге. Для придания стабильности полученным борираноам мы использовали *N*-метилморфолин-*N*-оксид – известный реагент для введения атома кислорода в структуру борацикланов [2]. Показано, что взаимодействие 2-октил-1-фенилборарана **3c** с двухкратным избытком *N*-метилморфолин-*N*-оксида в приводит к образованию стабильного на воздухе 4-октил-2-фенил-1,3,2-диоксаборолана **4c**. В масс-спектре полученного соединения наблюдается пик молекулярного иона 260, соответствующий структуре **4c**.

Список литературы

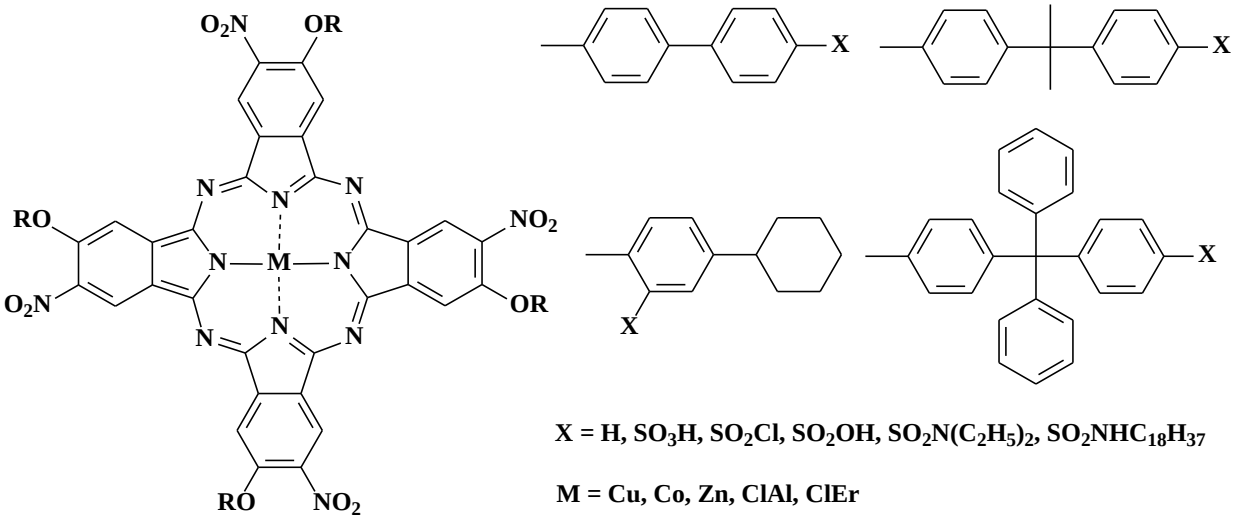
[1] Л.И. Хусаинова, Л.О. Хафизова, Т.В. Тюмкина, У.М. Джемилев. // Журнал органической химии. 2015. Т. 51. С. 1551-1557.
[2] Л.И. Хусаинова, Л.О. Хафизова, Т.В. Тюмкина, У.М. Джемилев. // Журнал общей химии. 2016. Т. 86. С. 1046-1049.
[3] Yruegas S., Patterson D.C., Martin C.D. // Chemical Communications. 2016. Is. 52. P. 6658-6661.

Синтез и свойства бифункционально-замещенных металлофталоцианинов с нитро- и арилоксигруппами

Савинова А.И., Знойко С.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П.
Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ МГЦ, Иваново, Россия
E-mail: znoykosa@yandex.ru

Большинство жидких кристаллов (ЖК) подразделяются на "каламитные" (со стержнеобразной формой молекул) или "дискотические " (с молекулами, имеющими дискообразное ядро и длинные алкильные цепочки на периферии). В процессе нагрева жесткие центральные части молекул выстраиваются в цепи или стопки, а алкильные цепи «плавятся», занимая оставшееся место, что и

приводит к переходу вещества в жидкокристаллическое состояние. Ранее считалось, что мезоморфные свойства молекул обусловлены сочетанием как «жестких» центральных (стержне- или дискообразных), так и «мягких» периферийных фрагментов. Тем не менее, обнаружено, что существует крайне небольшая группа жидких кристаллов, не имеющих на периферии алкильных цепей. Такие соединения формируют мезофазу в очень широком интервале температур (>250^{o}C) и называются «flying-seeds-like» ЖК. Сейчас исследуются только однородно-замещенные фталоцианины, а данные о бифункционально-замещенных соединениях полностью отсутствуют. Кроме того, известно, что октазамещенные фталоцианины с арильными фрагментами легко сульфируются и сульфохлорируются, что облегчает их использование в качестве водорастворимых красителей, гомогенных катализаторов и препаратов люминесцентной диагностики и фотодинамической терапии, представляет интерес синтез соответствующих сульфопроизводных.



В рамках данной работы осуществлен синтез и исследование мезоморфных, люминесцентных и каталитических свойств бифункционально-замещенных металлофталоцианинов, сочетающих на периферии нитро- и замещенные феноксигруппы, содержащие в *n*-положении фенильные, циклогексильные, 1-метил-1-фенилэтильные и тритильные фрагменты, а также их сульфо- и алкилсульфамоилпроизводных.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ.

Влияние ингибиторов коррозии на загущающие свойства полиакриловых загустителей в водно-органических растворах

Савинова М.В., Панина Е.А., Румянцев С.С., Садиков А.Ю., Ширшин К.К.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: mash91@mail.ru

В настоящее время для борьбы с наземным обледенением поверхностей самолетов применяют противообледенительные жидкости, представляющие собой водные растворы гликолей или глицерина с различными добавками, улучшающими эксплуатационные свойства жидкости (загустители, ПАВ, ингибиторы коррозии и др.).

Целью работы было изучение влияние добавок разных ингибиторов коррозии на загущающие свойства синтезированного полимера на основе акриловой кислоты (АК) в смесях вода – пропиленгликоль (ПГ) и вода – глицерин, содержащих 0.5 % масс. ПАВ – синтанол АЛМ-2.

Образец загустителя получали методом осадительной полимеризации в среде этилацетата при температуре 70 ºС. В качестве ингибиторов коррозии использовались гидрофосфат натрия (ГФН), бензотриазол (БТА) и толилтриазол (ТТА). Загущающую способность полимера в исследуемых системах оценивали по значениям динамической вязкости растворов, полученным на вискозиметре Брукфильда при скорости вращения шпинделя 0.3 об/мин и температуре 20 ºС.

Таблица 1. Характеристики растворов полиакрилового загустителя в смесях ПГ-вода и глицерин-вода, содержащих 0,5 % масс. АЛМ-2.

№	Система	Концентрация загустителя, % масс.	Ингибитор коррозии (% масс.)	Динамическая вязкость*, мПа·с
1	ПГ-вода	0.45	-	12800
2			ГФН (0.2)	2000
3			БТА (0.2)	9500
4			ТТА (0.1)	9000
5			ТТА (0.2)	6900
6			ТТА (0.5)	4200
7	Глицерин-вода	0.25	-	27000
8			ГФН (0.2)	900
9			БТА (0.2)	6300
10			ТТА (0.2)	2200

Из полученных данных видно, что введение 0.2 % масс. ГФН приводит к более резкому снижению вязкости исследуемых систем, чем добавка такого же количества триазолов.

В присутствии ингибиторов коррозии для растворов на основе глицерина характерно более резкое падение вязкости, чем для водно-гликолевых смесей.

Полученные данные свидетельствуют о потенциальной возможности применения триазолов в качестве ингибиторов коррозии для разработки рецептур загущенных противообледенительных жидкостей на основе ПГ.

Синтез новых типов функционально замещенных каркасных фосфонатов

Садикова Л.М. [1], Садыкова Ю.М.[2], Залалтдинова А.В.[1], Бурилов А.Р.[2], Пудовик М.А.[2], Митрасов Ю.Н.[3]

[1]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

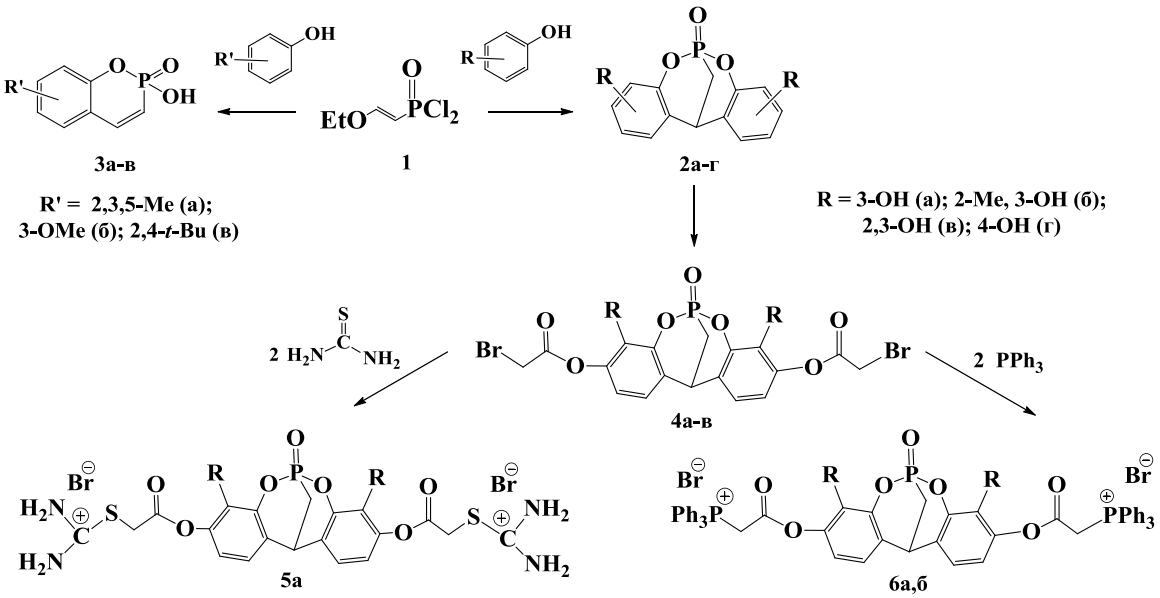
[2]*Институт органической и физической химии им А.Е. Арбузова, Казань, Россия*

[3]*Чувашский государственный педагогический университет имени И.Я. Яковлева, Чебоксары, Россия*

E-mail: larisa-sadikova@mail.ru

Ранее нами был описан оригинальный одностадийный метод синтеза фосфорсодержащих бициклических соединений **2а-г**, основанный на реакции конденсации 2-этоксивинилдихлорфосфоната **1** с различными фенолами в присутствии трифторуксусной кислоты. Нами установлено, что продуктами данной реакции в зависимости от природы фенолов могут быть не только бициклические фосфонаты, но и фосфорсодержащие гетероциклические системы ряда 2*H*-бензо[*e*]-1,2-оксофосфорина **3а-в**[1].

Взаимодействие бициклических фосфонатов **2а-г** с бромангидридом бромуксусной кислоты приводит к образованию новых функционально замещенных каркасных фосфонатов **4а-в**, содержащих реакционноспособные терминальные бромметильные группы, легко вступающие во взаимодействие с различными нуклеофилами.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-03-00254.

Список литературы

[1] Yu.M. Sadykova, N.V. Dalmatova, Yu.K. Voronina, A.R. Burilov, M.A. Pudovik, O.G. Sinyashin // Heteroat Chem. 2012. N 4. P. 340.

Исследование поверхностно-активных свойств N-[3-(диэтиламино)алкил](мет)акриламидов

Садиков А.Ю.[1], Арифуллин И.Р.[1], Савинова М.В.[2], Ожогин С.А.[2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Росссия*
[2]*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева (Дзержинский филиал), Дзержинск, Россия*
E-mail: mr.sadikovanton@mail.ru

Особый интерес представляют полимеры, проявляющие в водных растворах способность к фазовым переходам при изменении температуры, pH и других условий. Для реализации термо- и pH- чувствительных свойств полимеры должны обладать выраженной дифильностью макромолекул [1]. Для оценки гидрофильно-гидрофобных свойств исходных мономеров (а они во многом и определяют дифильность полимера) ранее был предложен подход [2], учитывающий распределение мономеров между водной и органической фазами, а также их поверхностную активность на границе раздела фаз.

Целью данной работы была оценка поверхностно-активных свойств ряда N-[3-(диэтиламино)алкил](мет)акриламидов – функциональных акриловых мономеров, перспективных для получения стимулчувствительных полимеров. Были проведены работы по синтезу (диэтиламино)алкил(мет)акриламидов с различной длинной алкильных фрагментов и оценке их межфазной активности на границе раздела фаз гексан-вода. Примеры полученных изотерм межфазного натяжения представлены на рис. 1. Полученные результаты показали, что метакриловые мономеры обладают меньшей межфазной активностью по сравнению с акриловыми аналогами. Кроме того, при увеличении алкильного фрагмента молекулы аминоамида наблюдается увеличение поверхностно-активных свойств.

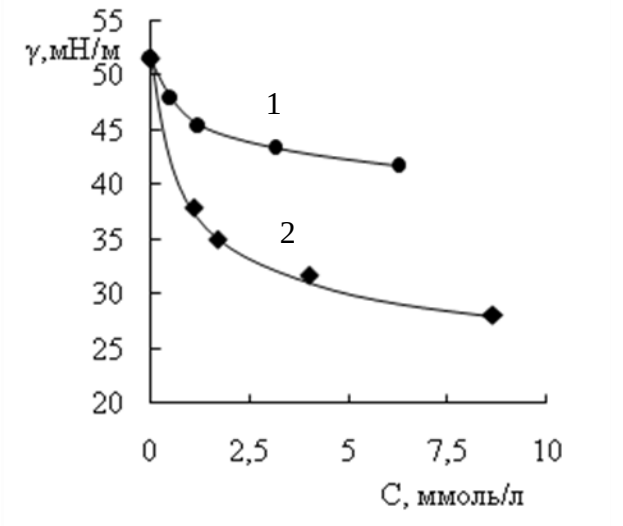


Рис. 1. Зависимость межфазного натяжения (γ) от концентрации мономеров в водной фазе (С) для систем вода-гексан-мономер:
1 - N-[3-(диэтиламино)этил]метакриламид,
2 - N-[3-(диэтиламино)этил]акриламид.

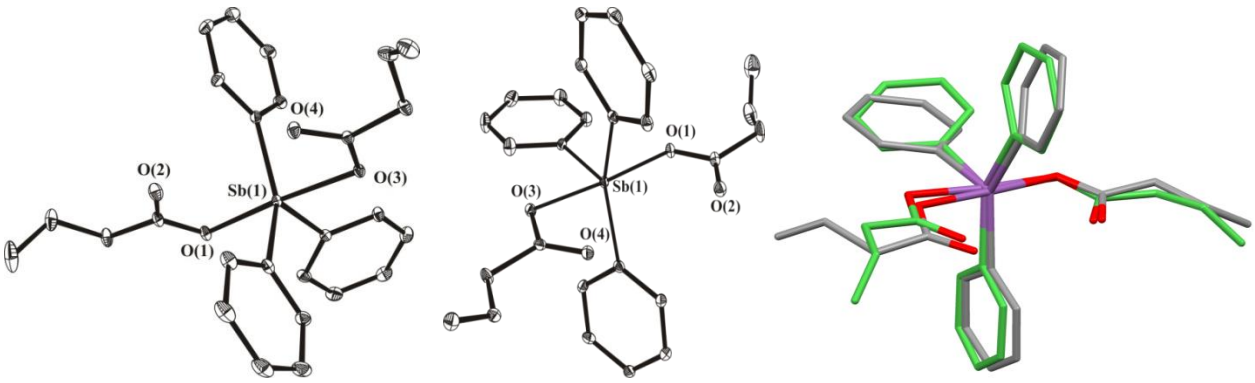
Список литературы

[1] Галаев И.Ю. // Успехи химии. – 1995. - Т. 64. - № 5. - С. 505-524.
[2] Okhapkin IM, Makhaeva EE, Khokhlov AR. //Colloid Polym. Sci. 2005; 284:117–123.

Экспериментальное исследование электронной плотности в кристаллах комплекса $Ph_3Sb(O_2CCH_2\text{-}CH{=}CH_2)_2$

Самсонов М.А.[1], Калистратова О.С.[2], Малеева А.И.[2], Фукин Г.К.[1]
[1]*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*
E-mail: max@iomc.ras.ru

Обнаружено, что бесцветные кристаллы комплекса $Ph_3Sb(O_2CCH_2\text{-}CH{=}CH_2)_2$ ($P2_1/c$, **1**) с течением времени переходят в другую полиморфную модификацию (P-1, **2**) без разрушения самого кристалла и потери дифракционной способности. При этом происходит изменение геометрии в одном из лигандов.



(а) (б) (в)

Рис.1. Молекулярное строение комплексов **1** (а) и **2** (б). Наложение структур 1 и 2 (в) Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью, атомы H не приведены.

Для кристаллов комплексов **1** и **2** были проведены прецизионные рентгеноструктурные эксперименты и исследовано экспериментальное и теоретическое распределение электронной плотности. Обнаружены внутримолекулярные взаимодействие Sb(1)···O(1, 3). Суммарная энергия всех межмолекулярных взаимодействий (ММВ) составляет -40.04 ккал/моль для метастабильной фазы **1** ($P2_1/c$) и -45.72 ккал/моль для **2** (P-1). Таким образом, конечная фаза является более энергетически выгодной. Об этом также свидетельствует возрастание плотности (**1**-1.485 и **2**-1.554мг/м^3) и коэффициента упаковки (**1**-64.94 и **2**- 68.00%). Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 16-33-00117 мол_а).

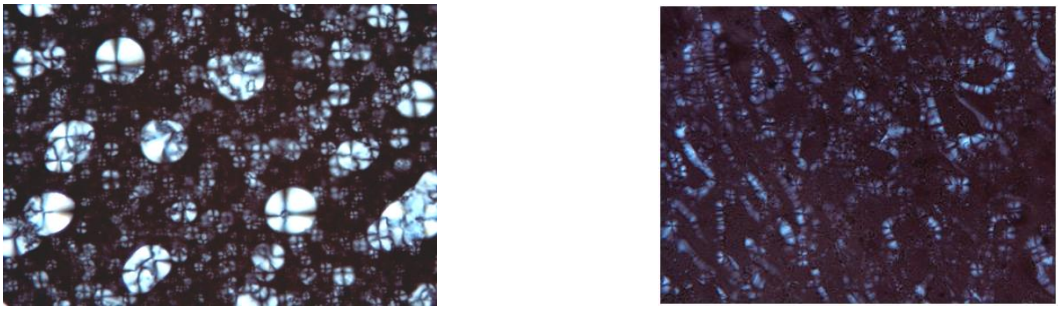
Самоорганизующиеся структуры на основе лецитина для направленной доставки цефотаксима

Саутина Н.В., Силахина К.В., Галяметдинов Ю.Г.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: n.sautina@mail.ru

Одним из перспективных направлений применения надмолекулярно организованных структур для медицины является разработка систем доставки лекарственных веществ. Относительно новой технологией для этого является использование ламеллярных эмульсий на основе лецитина, в которых мельчайшие капли водной фазы стабилизированы не обычными эмульгаторами, а сетью бислоев, наподобие тех, которые составляют липидный барьер.

Целью исследования являлась разработка новых систем доставки лекарственного препарата цефотаксима - антибиотика, предназначенного для лечения инфекционных заболеваний ран и профилактики послеоперационных осложнений.

Синтезированы системы вода/пропиленгликоль/лецитин/вазелиновое масло с добавлением 1% цефотаксима. Концентрация лецитина изменялась от 30 % (микроэмульсии) до 50 % (жидкие кристаллы). Определено оптимальное время воздействия ультразвука для получения стабильных структур. Выявлено, что в присутствии инкорпорированного лекарства размеры частиц дисперсной фазы микроэмульсий увеличиваются от 50 нм до 122 нм, а в жидкокристаллических системах происходит изменение структуры мезофазы (рис. 1). Возможно, происходит взаимодействие молекул лецитина и цефотаксима на границе раздела фаз, что приводит к переориентации липидных бислоев лецитина.



а б

Рис. 1. Микрофотография жидкокристаллической мезофазы без цефотаксима (а) и в его присутствии (б).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00247 мол_а.

Дегидрирование этилбензола под действием ИК-излучения в присутствии смешанных катализаторов

Козловцев В.А., Сердюкова К.С., Алейникова Т.П., Гусева Е.С.
Волгоградский государственный технический университет
Волгоград, Россия
E-mail: kzlovtsev_ va@ vstu.ru

Катализ - физико-химическое явление ускорения химических реакций, обусловленное генерируемым обменом энергии между реагентом, продуктом и катализатором, при принципиально неизменной массе последнего [1]. Генерация индуцированного излучения, подобного по частотам и фазам колебаниям в активируемых и стабилизируемых группах или связях в реагентах и продуктах реакции, составляет основную причину управляемого синтеза [2].

В настоящей работе рассматриваются результаты теоретических и экспериментальных исследований по обоснованию и выбору состава катализаторов для селективного дегидрирования этилбензола (ЭБ) в стирол под действием ИК-излучения, создаваемого в каталитической системе «реагент-катализатор-резонатор-продукт». Также сформулированы физико-химические принципы селективного изменения структуры молекулы посредством резонансной передачи энергии от гетерогенного катализатора к реагентам и продуктам реакции синтеза стирола из этилбензола. С помощью квантово-химических расчетов установлены ИК-спектры излучения смеси катализаторов $4SiO_2$ + $CaSO_4$ и ZrO_2 + $CaSO_4$, создающих условия активирования трансформируемых групп в этилбензоле и стабилизации двойных связей в стироле.

Для экспериментальной проверки высказанных предположений проведены процессы дегидрирования ЭБ при температурах 200, 304, 350 °С без и с добавками стирола 5 и 10 % масс. Процесс проводили в непрерывном режиме со скоростью подачи реагента 1 час 0,01 $с^{-1}$ и далее 0,007 $с^{-1}$.

Таким образом, сравнительный анализ колебательных спектров смешанных катализаторов, а также результаты экспериментальных исследований, позволили установить взаимосвязь между составом катализатора, его ИК-спектром и технологическими показателями процесса дегидрирования этилбензола.

Список литературы

[1] Пат. 2349381 РФ, МПК B 01 J 37/00. Способ подбора состава катализатора / В.А. Козловцев [и др.].- Заявл. 29.01.2008; опубл. 20.03.2009, Бюл. № 8.

[2] Козловцев В. А. Квантово-химическое моделирование процесса дегидрирования этилбензола в стирол / В. А. Козловцев [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз.сб. науч.ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2014. № 22. – (Сер.: «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып.13). – С. 28-35.

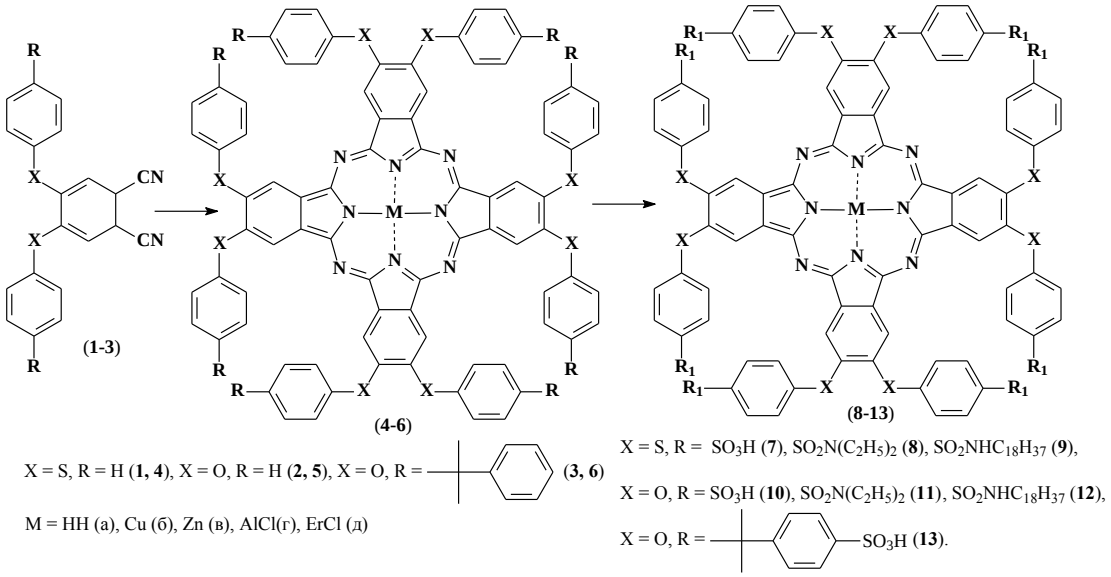
Октаарилзамещенные фталоцианины, их сульфо- и алкилсульфамоилпроизводные. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства

Серова М.А., Каналош А.А., Потехина О.В., Знойко С.А., Головашова Е.С., Шапошников Г.П.

Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ МГЦ, Иваново, Россия

E-mail: znoykosa@yandex.ru

4,5-Октаарилзамещенные фталоцианины обладают растворимостью в широком ассортименте органических растворителей и легко сульфируются, что облегчает биомедицинское применение подобных соединений. Наличие во фталоцианиновой молекуле сульфанилфенильных фрагментов сдвигает их Q полосу в область 710-730 нм, что также облегчает их медицинское применение, а присутствие 8 кумилфеноксигрупп позволяет получить новые производные фталоцианина с «flying-seed-like» мезоморфными свойствами, которые, не смотря на интерес ученых, относительно немногочисленны. Люминесцентные свойства подобным металлофталоцианинам придает наличие в качестве металла-комплексообразователя атомов цинка, алюминия или эрбия.



Вышеизложенные соображения позволяют надеяться, что синтез новых соединений фталоцианинового ряда с 8 фенилсульфанильными, фенокси- и 4-кумилфеноксизаместителями, а также их сульфо- и алкилсульфамоил-производных представляет интерес в фундаментальном и прикладном аспекте.

Фталоцианины (**4-6**) синтезированы «нитрильным методом» исходя из соответствующих 4,5-дизамещенных фталонитрилов (**1-3**), далее они, взаимодействием с тионилхлоридом и хлорсульфоновой кислотой, переведены в соответствующие сульфохлориды, которые затем превращали в сульфо- (**7, 10, 13**) и алкилсульфамоилпроизводные (**8, 9, 11, 12**).

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ.

Синтез (со)полимеров на основе стеарилметакрилата и оценка их влияния на низкотемпературные свойства экологически чистого дизельного топлива

Симанская К.Ю, Гришин И.Д.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: ms.simanskaya@mail.ru

Синтез гомо- и сополимеров на основе высших алкилметакрилатов представляет особый интерес в плане получения депрессорных присадок, способных улучшать низкотемпературные свойства современного экологически чистого дизельного топлива (ДТ). Важно отметить, что эффективность алкилметакрилатов в качестве депрессорных присадок в значительной степени зависит от строения молекул этих присадок, от длины и степени разветвленности углеводородной цепи, а также от молекулярной массы (со)полимера, входящего в состав депрессора. В настоящее время, одним из наиболее эффективных методов получения полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками в «мягких» температурных условиях является радикальная полимеризация с переносом атома (ATRP-Atom Transfer Radical Polymerization).

В данной работе нами изучена возможность применения каталитических систем на основе соединений меди в сочетании с азотсодержащими лигандами для получения (со)полимеров на основе стеарилметакрилата (СМА) с заданными молекулярно-массовыми характеристиками. Установлено, что в присутствии каталитической системы на основе бромида меди и трис[2-(диметиламино)этил]амина полимеризация СМА протекает с высокими скоростями до глубоких конверсий. Впервые с использованием данной системы получены статистические сополимеры на основе стеарилметакрилата с акрилонитрилом (ПСМА-ПАН). Предложенная каталитическая система позволяет проводить сополимеризацию СМА и АН в режиме «живых» цепей по механизму с переносом атома (ATRP), что было экспериментально подтверждено методами времяпролетной масс-спектрометрии MALDI.

Влияние синтезированных полимерных присадок на низкотемпературные свойства гидроочищенного дизельного топлива было изучено с помощью низкотемпературного анализатора МХ-700. В результате проведенных исследований установлено, что синтезированные гомо- и сополимеры на основе СМА оказывают положительное воздействие на низкотемпературные свойства современного экологически чистого дизельного топлива.

Авторы выражают признательность за финансовую поддержку проводимых исследований Российскому фонду фундаментальных исследований (проект №17-03-00498) и Министерству образования и науки РФ (проект в рамках конкурсной части госзадания).

Синтез 2,2’-битиофенов, содержащих в положении (5) бензоксазиновый фрагмент

Синичкина А.А., Мешковая В.В., Юдашкин А.В.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
E-mail: ayudashkin@mail.ru

Некоторые бензоксазины и хиназолиноны алклоидной природы обладают различным набором биологических свойств, применяются в медицинской практике, проявляя психотропную и противомалярийную активность, и используются при гипертонии и гипертензии в качестве диуретиков [1].

Арилзамещенные хиназолина обладают интенсивной флуоресценцией в синей и сине-зелёной областях видимого спектра и используются для получения флуоресцентных композиций типографских красок и эмалей, обладающих высокой устойчивостью к различным внешним воздействиям [2].

Применяя традиционные способы синтеза, при взаимодействии антраниловой кислоты, антраниламида или этилата антраниловой кислоты с хлорангидридом 2-тиофенкарбоновой или 5-(2,2’-битиофен)карбоновой кислоты удалось получить опытные образцы 5-(4-бензоксазинон)- (**1**) и 5-(4-хиназолинон)-2,2’-битиофенов (**2**). Кипячением циклического кетона (**2**) в хлорокиси фосфора синтезирован 5-(4-хлорхиназолинил)-2,2’-битиофен (**3**) (рис 1).

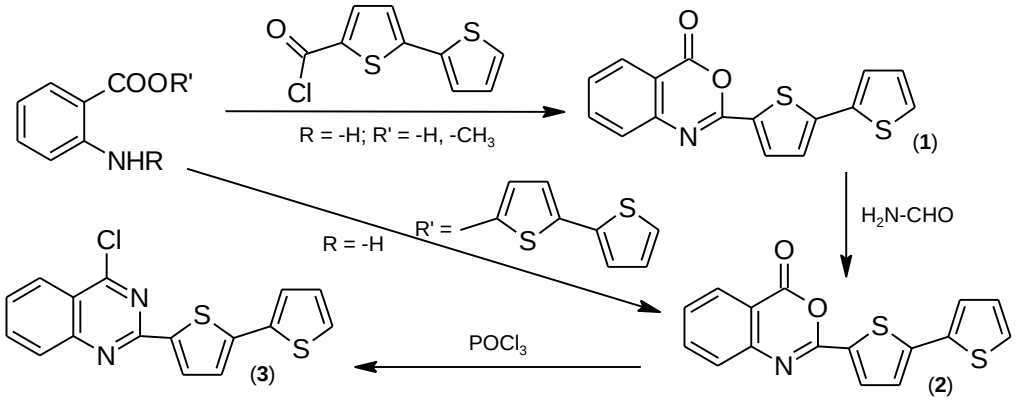


Рис. 1. Схема синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-43-02565.

Список литературы

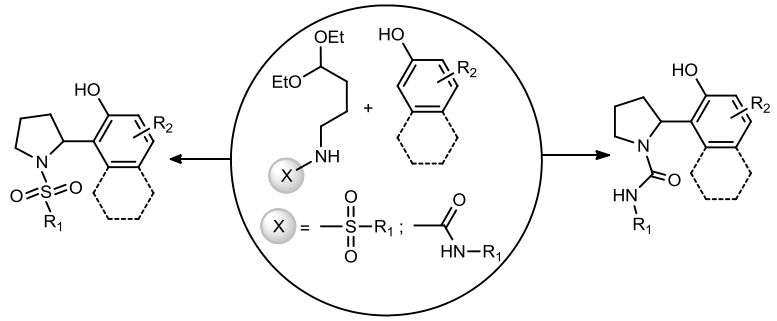
[1] Машковский М.Д. // Лекарственные средства. 1997. Харьков: Торсинг. Т. 1. 560 С.

[2] Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. // Органические люминофоры. 1984. М.: Химия. 336 С.

Реакции N-(4,4-диэтоксибутил)мочевин и N-(4,4- диэтоксибутил)сульфонамидов с фенолами: синтез 1-карбоксамид- и 1-сульфонил-2-арилпирролидинов

Смолобочкин А.В., Газизов А.С., Аникина Е.А., Бурилов А.Р., Пудовик М.А.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420088, г. Казань, ул. Арбузова, дом 8, Smolobochkin@iopc.ru

Производные 2-арилпирролидина, содержащие в первом положении гетероциклического кольца карбоксамидную или сульфоновую группы известны своей широкой биологической активностью. Поэтому разработка новых, более простых и удобных в препаративном отношении способов получения соединений этого класса остаётся одной из важных задач химии 2-арилпирролидинов.



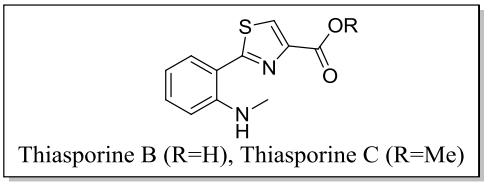
Нами разработан новый подход к получению 2-арилпирролидинов, содержащих у атома азота карбоксамидную или сульфоновую группы, на основе кислотно-катилизируемой реакции ацеталей с различными фенолами. К преимуществам метода можно отнести высокий выход целевых соединений, мягкие условия реакции и отсутствие необходимости использования дорогостоящих реактивов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10023).

Полный синтез тиаспорина B и его структурных аналогов

Соков С.А., Бунев А.С., Сухоносова Е.В.
Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия
E-mail: s.a.sokov.tltsu@gmail.com

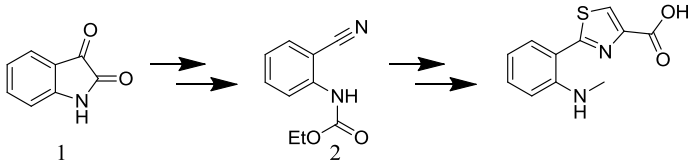
В 2015 году американскими исследователями были опубликованы результаты изыскания новых низкомолекулярных производных тиазола, продуцируемых морскими актиномицетами *Actinomycetosporachlora*. Данные производные получили тривиальные названия тиаспорина B и C [1].



Thiasporine B (R=H), Thiasporine C (R=Me)

Хотя авторам удалось выделить лишь 3.2 мг тиаспорина B и 1.8 мг тиаспорина C, они продемонстрировали удовлетворительную цитотоксичность в отношении клеточных линий немелкоклеточного рака легких. Данный факт делает производные тиаспорина B и C привлекательными моделями для дальнейшей оптимизации их структуры с целью изыскания новых эффективных противораковых средств.

В данной работе предлагается оригинальный семистадийный полный синтез тиаспорина B на основе изатина (1) с суммарным выходом 32.36%. Ключевым моментом предлагаемой схемы синтеза является получение на одной из стадий нитрила 2 (на основании оригинальной работы [2]), содержащего карбаматную защиту, которая не только защищает аминогруппу при дальнейшем тиоамидировании, но и понижает основные свойства аминогруппы, позволяя осуществить селективное алкилирование данной группы.



1 2

В дальнейшем была получена серия ранее неизвестных 2,4-диарилзамещенных тиазолов, содержащих в качестве базового скаффолда фрагмент тиаспорина B. Структура всех полученных соединений была подтверждена с использованием ^{1}H, ^{13}C ЯМР спектроскопии.

Список литературы

[1] Peng Fu, John B. MacMillan // J. Nat. Prod. 2015. №. 78. С. 548-551.
[2] Станкявичюс А.П. [и др] // ХГС. 2003. №. 437. С. 1729-1730.

Оптимизация условий синтеза 11H–индено[1,2-b]хиноксалин оксима

Соловьева К.А., Царева Е.А., Соболев В.И.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail:kas20@tpu.ru

Ишемическая болезнь сердца в настоящее время является одним из распространенных заболеваний, поэтому разработка противотромбных препаратов является актуальной. Основной причиной ишемии является недостаток кислорода, который возникает вследствие поражения коронарных артерий. Было изучено, что 11H–индено[1,2-b]хиноксалин оксим и его

натриевая соль, способны уменьшить последствия инсульта и снизить риск развития заболевания. Действие 11H–индено[1,2-b]хиноксалин оксима заключается в том, что он насыщает кровь оксидом азота, который участвует в регулировании расширения кровеносных сосудов.

Целью данной работы является оптимизация условий проведения синтеза 11H–индено[1,2-b]хиноксалин оксим, описанных в статье [1]. Смесь 11H–индено[1,2-b]хиноксалинона (1,16 г, 5 ммоль) и гидроксиламина сернокислого (2,05 г, 25 ммоль) в этаноле (25 мл) нагревалась до 140 ºС в присутствии обратного холодильника в течение 24 часов при перемешивании (450 об/с). Схема реакции взаимодействия 11H–индено[1,2-b]хиноксалинона с гидроксиламином сернокислым показана на рис.1. Далее полученную смесь охлаждалась и подвергалась обработке дистиллированной водой для удаления непрореагировавшего гидроксиламина сернокислого. Для более полного удаления последнего смесь необходимо выдержать в воде в течение часа. Далее полученный осадок отфильтровывался на фильтре Шотта. Полученный продукт был однозначно диагностирован методом ГХ-МС. Данный способ позволяет увеличить выход соединения с 94% [1] до 96 %.

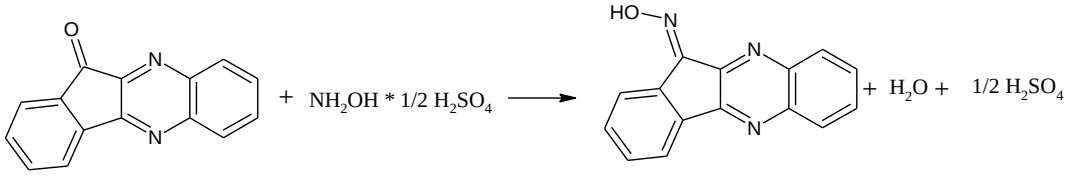


Рис. 1. Схема взаимодействия 11H-индено[1,2-b]хиноксалинона с гидроксиламином сернокислым.

Таким образом, увеличение температуры до 140 ºС и времени реагирования до 1 часа повышают химический выход до 96 %.

Список литературы

[1] Tseng C., Chen Y, Tzeng C и др. // European Journal of Medicinal Chemistry 2016. Т. 108. С. 258-273.

Влияние сомономеров на контролируемый синтез полиакрилонитрила

Стахи С.А., Гришин И.Д.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: s.stakhi@yandex.ru

В последнее время наблюдается рост производства углеродного волокна, обусловленный развитием высокотехнологичных отраслей промышленности, таких как аэрокосмическая, энергетическая, строительная, медицинская и ряда других. Достоинствами углеволокна, обуславливающими широкий диапазон его применения, являются уникальные механические свойства, низкая плотность, высокая термическая и химическая устойчивость, тепло- и

электропроводность и т.д. Основным прекурсором для производства углеродного волокна являются полиакрилонитрильные волокна. При этом волокна, идущие на производство волокна, применимого в качестве основы высокотехнологичных материалов должны характеризоваться высокими значениями среднечисленной молекулярной массы и низким значением коэффициента полидисперсности. В ряде работ показано, что для получения материалов с нужными свойствами предпочтительно использовать не гомополимер акрилонитрила, а его сополимеры. Эффективным способом получения таких сополимеров является контролируемая радикальная полимеризации и, в частности, контролируемая радикальная полимеризация с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP).

Данная работа посвящена исследованию контролируемой радикальной полимеризации акрилонитрила под действием систем на основе бромида меди (I) в присутствии различных мономеров, модифицирующих свойства полимера. Были проведены исследования по сополимеризации акрилонитрила с такими мономерами как гидроксиэтилметакрилат, акриламид, гидроэксиэтилакрилат. Было исследовано влияния компонентов каталитической системы: катализатора, активатора и инициатора и их соотношения на протекание процесса и свойства получаемых сополимеров. Установлено, что проведение сополимеризации в растворе ДМСО сопровождается ростом молекулярной массы в хорошем согласовании с теоретически рассчитанными величинами. Полученные сополимеры характеризуются унимодальным молекулярно-массовым распределением и могут рассматриваться как потенциальные прекурсоры для получения углеволокна. Проведенный анализ образцов методом дифференциальной сканирующей калориметрии показал, что введение указанных сомономеров в количестве 1-5% приводит к сглаживанию экзотермического эффекта при окислении ПАН-прекурсора, что положительно влияет на свойства получаемого углеволокна.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации (проект № МК-1142.2017.3).

Синтез и исследование полиядерных ацетилацетонатных комплексов кобальта

Верховых Д.А., Стещенко А.А., Свистунова И.В.
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
E-mail: miss.good@bk.ru

Полиядерные комплексы переходных металлов являются ключевыми компонентами многих каталитических систем, отвечающих за протекание разнообразных редокс-трансформаций – от окисления воды и гидрирования различных органических субстратов до C–C сочетания, C–H активации и низкотемпературного восстановления молекулярного азота. Такой обширный спектр приложений данных структур обусловлен наличием у этого класса соединений практически уникального свойства – возможности широкого

варьирования электронного состояния без значительного изменения геометрии соединения, что существенно облегчает протекание многоэлектронных редокс-реакций в таких системах.

Целью данной работы стала разработка методики получения комплексов, содержащих ацетилацетонатные блоки Co/Co, и определение их физико-химических параметров методами ЯМР, ИК и УФ спектроскопии, элементного и рентгенофазового анализа.

Хорошо известно, что сульфенилхлориды органических веществ способны взаимодействовать с ароматическими соединениями, замещая атом водорода. Для получения полиядерных комплексов мы использовали реакцию взаимодействия сульфенилхлоридов ацетилацетонатов с незамещенными ацетилацетонатными комплексами (Рис. 1). В результате взаимодействия получен набор полиядерных ацетилацетонатных комплексов кобальта(III).

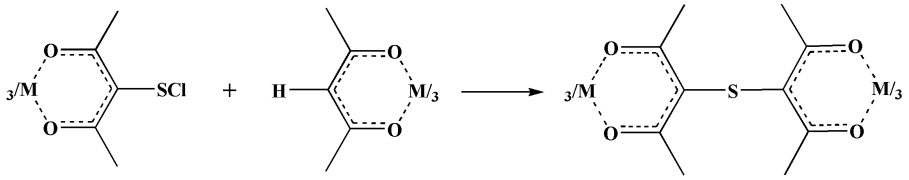


Рис. 1. Схема взаимодействия незамещенного ацетилацетоната и сульфенилхлорида ацетилацетоната металла.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ВР № Д-33-16.

Структурно ориентированный дизайн низкомолекулярных ингибиторов EGFR-киназы

Талина К.Ю., Сухоносова Е.В., Бунев А.С.
Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия
E-mail: kristina.talina@mail.ru

Работа посвящена созданию новых селективных ингибиторов протеинкиназ на основе гетероциклической системы имидазо[2,1-*b*]тиазола, содержащей тиазольный заместитель, в 5-ом, и в 6-ом положении (рис.1).

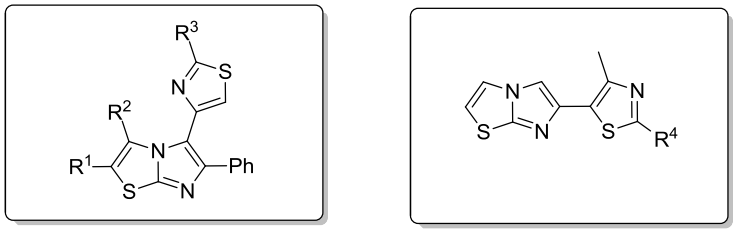


Рисунок 1. Структуры имидазо[2,1-*b*]тиазола, содержащей тиазольный заместитель (1) – в 5 положении, (2) – в 6 положении.

В работе представлен синтетический подход к построению данных производных и получен ряд новых соединений, которые охарактеризованы посредствам ИК и ЯМР-спектроскопии, ВЭЖХ и РСА.

Исследование термостабильности полиорганосилоксана при введении аморфного бора

Титова Е.Ю.
Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир, Россия
E-mail: katy.titova2015@yandex.ru

Одним из недостатков полиорганосилоксанов являются процессы термоокислительной деструкции при температуре свыше 200°С, что усложняет эксплуатацию этих материалов в условиях повышенных температур. Введение ряда термостабилизаторов позволяет повысить температуру начала термической деструкции этих соединений [1].

Целью данной работы являлось исследование возможности повышения термостабильности полидиметилсилоксана путем введения в него аморфного бора.

Актуальностью данной работы является повышение рабочих температур полиорганосилоксана, и расширить область их применения в температурном интервале 200-300 ^{0}С, снизив процессы термоокислительной деструкции.

В данной работе были поставлены следующие задачи:

Изучение взаимодействия полиорганосилоксана с аморфным бором и исследование механизма термической деструкции полимера при температурах начала разложения (300-350 ^{o}С)

Для получения композиции составляющие смешивались в определенных пропорциях, смешивание проводилось в гомогенизаторе при постоянной скорости в течение 5 минут до получения однородной консистенции.

Все полученные с использованием бора композиции имели однородную структуру и характеризовались повышенной вязкостью.

Образцы с помощью фильеры были нанесены на стеклянные подложки и подвергнуты воздействию повышенных температур. После термической обработки определялась потеря массы, по изменению которой судили об эффективности термостабилизатора [1]. Установлено что введение бора повышает начало термической деструкции на 30-50 ^{o}С.

Можно предположить, что полиорганосилоксан в присутствии бора, вследствие образования дополнительных прочных бор-элементорганических связей, будет иметь более высокую термостойкость.

Таким образом, при использовании аморфного бора в качестве стабилизатора, возможно повышение термостойкости кремнийорганических смол.

Список литературы

[1] Чухланов В.Ю., Жилин Д.В. Исследование влияния термостабилизаторов на диэлектрические свойства герметика на основе полидиметилсилоксана // Авиационные материалы и технологии. ВИАМ. № 4, 2012. С.56-59.

Композитные энантиоселективные сенсоры на основе полиариленфталидных пленок и производных урацила

Тихонова А.А., Максютова Э.И., Сидельников А.В., Гуськов В.Ю.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: elzesha@rambler.ru

Решение задач одновременного определения энантиомеров при совместном присутствии и распознавание лекарственных препаратов на их основе является важной задачей для обеспечения безопасности жизни больных при приеме препаратов. Химические свойства оптически активных соединений, входящих в состав лекарственных препаратов, могут быть идентичны, однако их биологическая активность может быть совершенно различной. Необходимость в использовании оптически чистых энантиомеров объясняется тем, что часто только один из них обладает требуемым терапевтическим эффектом, тогда как второй может вызвать нежелательные побочные эффекты или даже быть токсичным. Так, например, пропранолол, входящий в состав такого лекарственного препарата как «Анаприлин», использующегося в лечении сердечно-сосудистых заболеваний, в S(–)-форме действует в 100 эффективнее, чем в R(+)-форме.

В нашей работе впервые изучено вольтамперометрическое поведение энантиомеров пропранолола на стеклоуглеродных электродах, модифицированных композитами на основе полиариленфталидных пленок, меламина и циануровой кислоты. Пропранолол окисляется на модифицированных электродах с образованием одного четкого пика в области потенциалов от +1 до +1.4 Вольт после стадии предварительного накопления на сенсорах в течение 60 секунд. Представленные результаты вольтамперометрического поведения энантиомеров пропранолола на данных электродах показывают, что модифицирование пленочных сенсоров приводит к их перекрестной чувствительности, что позволяет применить предложенные сенсоры для одновременного определения изомеров при совместном присутствии.

Работа выполнена при поддержке РНФ: грант № 16-13-10257.

Реакции пиридоксаля и аминофуропиридина с фенолами и полифенолами. Синтез 1-арилфуропиридинов

Трифонов А.В.[1,2], Кибардина Л.К.[2], Иванова Ю.И.[1], Пудовик М.А.[2], Бурилов А.Р.[2]

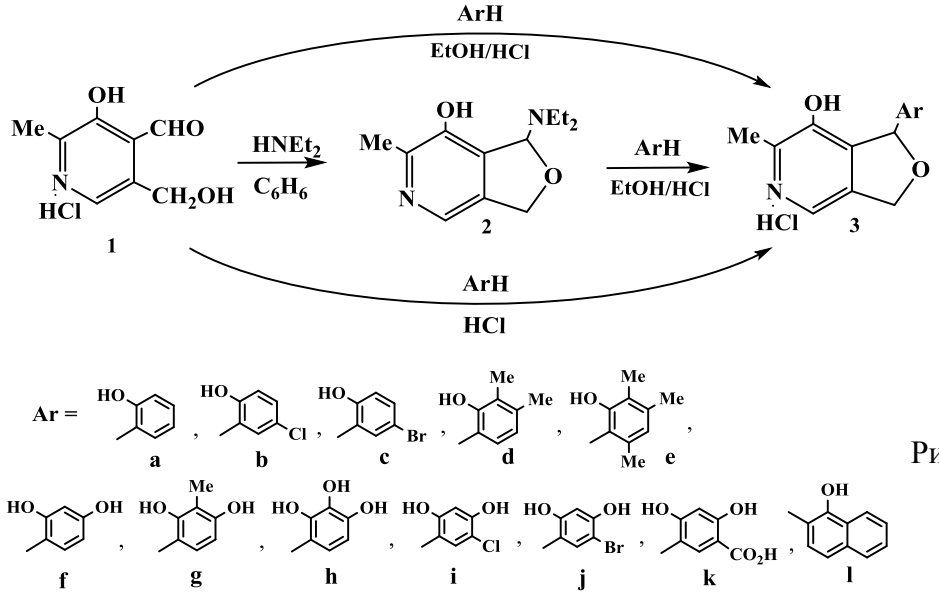
[1]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

[2] *Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова, Казань, Россия*

E-mail: trifon1339@rambler.ru

С точки зрения биологической активности несомненный интерес представляют циклические производные пиридоксаля – фуропиридины, содержащие арильный заместитель в фурановом цикле. В литературе в основном представлены работы по синтезу 3-арилзамещенных фуропиридинов. По 1-арилзамещенным фуропиридинам литературных данных значительно меньше.

Синтезированы и охарактеризованы новые гидроксиарилфуропиридины **3a-l**, содержащие в своем составе фенольные и полифенольные фрагменты, на основе реакций пиридоксаль гидрохлорида **1** либо фуропиридина **2**, содержащего полуаминальную-диэтиламино группу, с фенолами и полифенолами в этаноле в присутствии концентрированной соляной кислоты. Проведение реакции в более жестких условиях, а именно, в концентрированной соляной кислоте, позволило значительно увеличить выход продуктов **3a-c, k**.



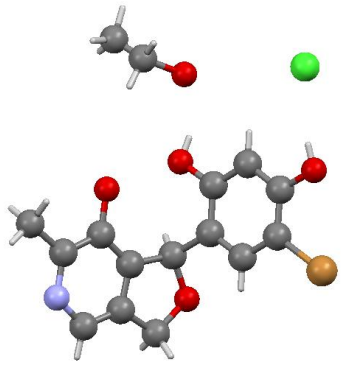


Рис. 1. Геометрия соединения **3j** в кристалле по данным РСА

Соединения **3** – белые водорастворимые порошки, в случае соединения **3j** – это кристаллы. Строение **3j** дополнительно подтверждено методом рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-03-01046-а.

Процессы самоорганизации в растворах тройных амфифильных привитых сополимеров полиимидной основной цепью и боковыми цепями, которые являются блок-сополимерами полиметакриловой кислоты и полиметилметакрилата

Симонова М.А., Хайруллин А.Р., Тюрина В.О., Никулин В.Я., Филиппов А.П.
[1]*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: simonovama1983@mail.ru

Важной фундаментальной проблемой науки высокомолекулярных соединений является разработка путей контролируемого синтеза новых полимеров сложной архитектуры и установление корреляции между химической структурой, архитектурой полимеров и свойствами индивидуальных молекул, а также исследование процессов самоорганизации на молекулярном и межмолекулярном уровнях [1].

С целью установления влияния топологии и химической структуры на молекулярные свойства и на процессы самоорганизации в растворах методами статического и динамического рассеяния света проведены исследования тройных амфифильных привитых сополимеров ПИ-прив-(ПМАК-блок-ПММА) с основными полиимидными цепями (ПИ) и боковыми цепями, построенными из блоков полиметакриловой кислоты (ПМАК) и полиметилметакрилата (ПММА). В качестве растворителей использовали: хлороформ, диметилформамид, и этанол. Установлено, что свойства амфифильных привитых сополимеров зависят от термодинамического качества растворителя. Методом динамического светорассеяния для растворов ПИ-прив-(ПМАК-блок-ПММА) в хлороформе и диметилформамиде зафиксировано существование двух мод , быстрая мода характеризует изолированные макромолекулы, вторая отражает диффузию агрегатов в растворе, образующихся за счет взаимодействия основных ПИ цепей. Методом двойной экстраполяции Зимма была произведена оценка кажущейся молекулярной массы и определены размеры агрегатов привитых сополимеров в растворах. Напротив, в этаноле в исследованном широком интервале концентраций для этого полимера характерно мономодальное распределение с R_{hm} = 70 нм, причем, эта величина не зависит от концентрации раствора. Также не прослеживается угловая зависимость размеров рассеивающих частиц, что позволяет заключить, что в растворе в этаноле формируются мицеллоподобные структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00543 мол_а.

Список литературы

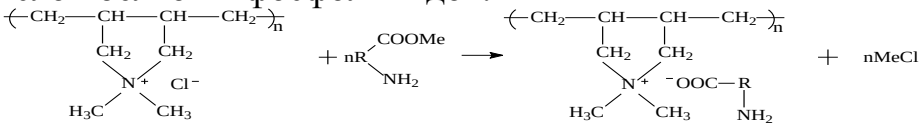
[1] Yakimansky A.V., Meleshko T.K., Ilgach D.M., Bauman M.A., Anan'eva T.D., Klapshina L.G., Lermontova S.A., Balalaeva I.V., Douglas W.E. // J Polym Sci Part A: Polym Chem 2013. V. 51. P. 4267.

Выделение натурального каучука из латекса поли-N,N'-диметил-N,N'-диаллиламмонийхлоридом

Фам Ким Дао, Навроцкий В.А.
Волгоградский государственный технический университет, Волгоград
E-mail: phamkimdao@gmail.com

Латексы – это коллоидные водные дисперсии полимеров, в которых дисперсной фазой служат частицы полимера, а непрерывной дисперсионной средой является вода. Одним из важных процессов в производстве каучуков является выделение их из латекса. При выделении натурального каучука (НК) в качестве коагулянта применяют органические кислоты. Однако использование кислот, например, муравьиной, создает коррозионную среду в аппаратах и проводит к значительному увеличению сточных вод. В качестве альтернативных коагулянтов могут быть полиэлектролиты. Целью данной работы является изучение коагуляции натурального латекса в присутствии поли-N,N'-диметил-N,N'-диаллиламмонийхлорида (ПДМДААХ).

Для достижения цели исследована коагуляция натурального латекса муравьиной кислотой и ПДМДААХ с учетом влияния их концентрации на полноту выделения НК. Ниже представлена реакция взаимодействия коагулянта ПДМДААХ с анионным эмульгатором, которым является смешанный слой белков и фосфолипидов:



Установлено, что полнота выделения НК из латекса достигалась при дозировке полимерного коагулянта 5-7 кг/т каучука, в то время как кислота требуется ~35 кг/т каучука. Технические свойства каучука, выделенного из латекса с использованием обоих коагулянтов, соответствуют требованиям ГОСТ TCVN 3769-2004. Вулканизационные и деформационно-прочностные характеристики их вулканизатов практически идентичны (табл.1). Таким образом, ПДМДААХ является высокоэффективным коагулянтом для выделения НК из латекса.

Таблица 1. Результаты исследований.

Показатели	Коагулянт	
	HCOOH	ПДМДААХ
Содержание золы, %	0,11	0,17
Содержание азота, %	0,14	0,21
Твердость по Шору А, %	42,5	45,5
Вулканизационные характеристики (при 143°C):		
M_L, Н·м	0,28	0,28
M_H, Н·м	4,48	5,63
T_s90, мин	14,17	11,57
Условная прочность на растяжение, МПа	16,0	17,3
Относительное удлинение при разрыве, %	849	686
Остаточное удлинение после разрыва, %	16	15,2

Флокуляция охры модифицированным пектином и полимер-неорганическими гибридами

Фаткуллина Э.Д., Губайдуллин Р.А., Проскурина В.Е., Рахматуллина А.П., Галяметдинов Ю.Г.
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия
E-mail: elmira-nw@mail.ru

Гибридные полимер-неорганические материалы имеют широкий спектр функциональности в характере воздействия на устойчивость модельных и реальных дисперсных систем (ДС). Комбинированное использование индивидуальных синтетических и природных полимеров, гибридных полимер-неорганических материалов на их основе способствует повышению вариативности флокулирующих показателей при седиментации дисперсных примесей сточных вод. Учитывая многокомпонентность ДС и многофакторность эксперимента необходимо проведение исследований, позволяющих выработать практические рекомендации при очистке сточных вод в мировом масштабе.

На примере модельной дисперсной системы – суспензии охры со средним радиусом частиц дисперсной фазы (ДФ) $\bar{R} = 9{,}25 \cdot 10^{-6}$м и с плотностью – $\rho = 2{,}7 \cdot 10^{3}$ кг/м^3 в режиме стесненного оседания ($C_{д.ф.}$=8%) проведена сравнительная оценка эффективности действия полимер-неорганических гибридов на основе пектина, модифицированного пектина, анионного сополимера акриламида и золя $Al(OH)_3$. Полимер-неорганические гибриды были получены при комнатной температуре путем смешения полимерных флокулянтов (пектина и статистического сополимера акриламида с акрилатом натрия) и золя $Al(OH)_3$ без проведения полимеризации. Введение в гибридную композицию природного полисахарида пектина сопровождается значительным ростом величины поверхностного заряда частиц охры. Это свидетельствует о пространственном негибком строении, что затрудняет мостикообразование и компактизацию флокул. Выявлено усиление флокулирующей способности пектина при его модификации полиамином в композиции с анионным полимер-неорганическим гибридом в сравнении с эффективностью индивидуальных компонентов, составляющих флокулирующую композицию.

Полученные в ходе выполнения работы закономерности позволят прогнозировать направленность процессов седиментации в многокомпонентных ДС, включая такие перспективные реагенты как модифицированные флокулянты и полимер-неорганические системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№15-03-01399).

Изучение новых соединений на основе эфиров целлюлозы

Фатыхова Л.А., Романова С.М.
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия

Был исследован метод переэтерификации нитратов целлюлозы, в результате которого, получены сложные эфиры карбоновых кислот. В качестве модифицирующих агентов были выбраны хлорангидриды карбоновых кислот. которые являются очень реакционноспособными соединениями.

Представленные в работе результаты свидетельствуют о возможности химической модификации НЦ хлорангидридами карбоновых кислот. В процессе химической модификации НЦ и целенаправленном изменении условий реакции получили модификаты – нитроацетаты с отличными от нитратов целлюлозы характеристиками, которые после дальнейших исследований можно рекомендовать для использования в составе эмалей, лаков и других конверсионных полимерных композиций.

Список литературы

[1] Реакции взаимодействия нитрата целлюлозы со спиртами. Романова С.М., Мухетдинова А. М., Фатыхова Л. А., Фридланд С. В. Вестник КГТУ, № 12, 2011. С. 44-50**.**

Установление структуры нового производного природного алкалоида берберина с пикрилхлоридом

Загребаев А.Д., Демёхин О.Д., Федик Н.С.
Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: qv1psdc@mail.ru, oleg-dem@bk.ru

В настоящее время ведется поиск перспективных мультифункциональных лекарственных препаратов для профилактики и лечения множества заболеваний. Перспективным направление для получения подобных действующих веществ является функционализация и модернизация природного биологически активного алкалоида берберина.

В рамках данной работы нами было получено производное берберина – 13-пикрилдигидроберберин. Полученное производное по итогам проведения соответствующих докинг-моделирования показало себя как перспективное средство для борьбы с новообразованиями, однако так же структура содержит сильнейшие акцепторный фрагмент – пикрил, что позволяет рассматривать его в качестве пригодного средства для профилактики сердечнососудистых заболеваний.

Для установления структуры полученного производного был использован ряд ^{1}H и ^{13}C ЯМР экспериментов.

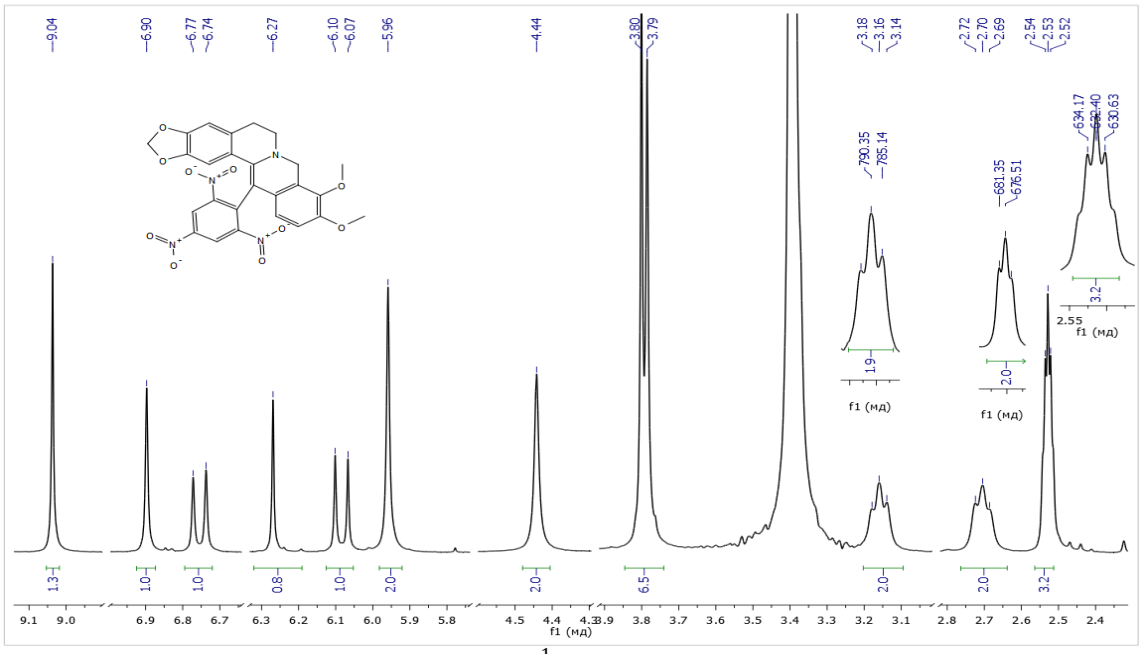


Рис. 1. Вид ^{1}H ЯМР спектра

Как видно на спектре (рис. 1) присутствуют 4 сигнала ароматических протонов берберинового фрагмента в районе 6,07 - 6,90 м.д., однако все эти сигналы смещены в сторону слабого поля, по сравнению с хлоридом берберина. Сигнала протонов пикрильного фрагмента проявляются двухпротонным синглетом при 9,04 м.д.

Введение NO-донирующих групп в производные берберина

Загребаев А.Д., Демёхин О.Д., Федик Н.С.
Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: qv1psdc@mail.ru, oleg-dem@bk.ru

Кроме онкологических заболеваний, в настоящее время важной проблемой в области медицины стоит вопрос сердечнососудистых заболеваниях. В связи с этим перед учеными химиками и медиками стоит вопрос получения лекарственных препаратов для профилактики и лечения этих заболеваний. Наиболее перспективным направлением является изучение соединений, действие которых основано на донировании молекулы NO. В качестве таких соединений мы предлагаем к рассмотрению ранее описанные производные 13-нитроарил-7,8-дигидроберберина, а также 9-нитроарилберберины.

Получение 9-нитроарил производных берберина (рис. 1) представляет взаимодействие берберубина **2** с галогеннитроарилом. Берберрубин получали

кипячением берберина **1** в воде в присутствии третичного амина. Далее реакция проводилась в тетрахлорэтилене. При добавлении хлорнитроарила мгновенно выпадает осадок красного цвета 9-нитроарилберберина **3**, ограниченно растворимый в воде.

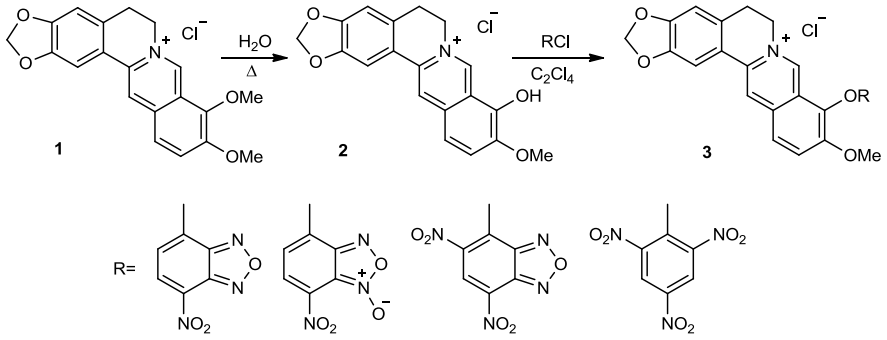


Рис. 1. Получение 9-нитроарилберберинов **3.**

Все полученные соединения имеют подтвержденную структуру по результатам ЯМР спектра и постепенно исследуются в Академии биологии и биотехнологии ЮФУ на предмет биологической активности.

Работа выполнена под руководством к.х.н., доцента кафедры химии природных и высокомолекулярных соединений О.Н. Бурова.

Разработка лечебно-профилактического лекарственного средства на основе растительного сырья

Фёдорова М.М.[1], Шаталов Д.О.[1,2], Кедик С.А.[1,2], Айдакова А.В.[1], Иванов И.С.[1], Беляков С.В.[1], Стерин И.В.[1], Твердохлебова А.М.[1], Михайленко Е.Н.[1]

[1] Московский технологический университет, Москва, Россия

[2] ЗАО «Институт фармацевтических технологий», Москва, Россия

E-mail: mariafjodorova5@rambler.ru

В низких концентрациях свободные радикалы необходимы в качестве регуляторов биохимических процессов, однако увеличение их количества в организме вследствие ухудшения состояния окружающей среды ведет к нарушению функций мембран клеток организма, поэтому организм подвержен воздействию различных болезней [1].

Антиоксидантный эффект лекарственного растительного сырья связан с наличием в нем полифенолов, флавоноидов, витаминов и др. групп БАВ, которые связываются со свободными радикалами.

Указанные факты свидетельствуют об актуальности разработки лекарственного средства широкого спектра действия на основе следующих видов лекарственного растительного сырья: плодов шиповника, плодов калины, плодов боярышника, корня солодки, листьев крапивы и др., содержащих витамины, дубильные вбещества и флавоноиды и обладающих антиоксидантной активностью [2]. Выбранный комплекс лекарственных

растений позволит получить лекарственный препарат общеукрепляющего действия с антиоксидантной активностью.

В отличие от БАД, разрабатываемое лекарственное средство на основе растительного сырья будет нормировано в соответствии с государственной фармакопеей, что позволит применять препарат в медицинской практике. В качестве одного из параметров контроля качества получаемого лекарственного средства выбрано содержание суммы флавоноидов в готовом продукте. Определение проводили с помощью спектрофотометрии по ГФ XIII [3]. По результатам анализов содержание суммы флавоноидов составляет 18 мг/мл, в то время как в аналоге «Алтайский эликсир» содержание суммы флавоноидов в пересчете на рутин по инструкции должно составлять 0,2 мг/мл, что в 70 раз ниже по сравнению с разрабатываемым лекарственным средством. Данные первичные результаты обуславливают актуальность и перспективность разработки.

Список литературы

[1] Билалова Л.М., Белоусова К.А. Свободные радикалы и их биологическое воздействие на организм человека // Сборник трудов конференции «Вклад современных ученых в науку будущего». – 2015. – С.75-81.

[2] Энциклопедия лекарств и товаров аптечного производства (http://www.rlsnet.ru)

[3] Государственная фармакопея Российской Федерации XIII издание. Т. 3.

Окисление длинноцепочных алканов и их монохлорпроизводных кислородом воздуха

Зотов Ю.Л., Фролова А.С., Губанов А.Н.

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

E-mail: sunnyaf13@gmail.com

Изучен процесс жидкофазного окисления н-алканов и их монохлорзамещенных кислородом воздуха в присутствии кобальтсодержащих катализаторов и N-гидроксифталимида, проходящий со значительными скоростями без индукционного эффекта; при этом сокращается время проведения процесса.

В литературе описано окисление кислородом воздуха хлорпарафинов [1]. Пластифицирующие свойства хлорпарафинов значительно улучшаются при окислении, в ходе которого образуются высшие хлорированные жирные кислоты и спирты [2]. Однако систематизированных данных по изучению процесса окисления индивидуальных длинноцепочных хлорированных углеводородов в жидкой фазе кислородом воздуха в литературе не имеется. Поэтому, актуальной задачей является исследование влияния длины цепи и положение хлора на закономерности окисления высших алканов. Для этого

нами было предложено провести окисление высших н-алканов и соответствующих монохлорпроизводных в условиях однофакторного эксперимента.

На основании данных об исследованиях процесса окисления 1-хлоргексадекана было выявлено, что процесс окисления индивидуальных длинноцепочных хлоралканов имеет отличия от окисления хлорпарафинов, являющихся смесью хлорированных алканов разной степени хлорирования.

Для окисления длинноцепочных алканов и их монохлорпроизводных в карбоновые кислоты без индукционного периода и с большими скоростями была предложена эффективная каталитическая система, включающая N-гидроксифталимид [3] и стеарат кобальта. Хромато-масс-спектрометрией было определено, что основными продуктами окисления являются карбоновые кислоты нормального строения с различным числом атомов углерода в основной цепи, а также высшие спирты. Результаты данных исследований представляют также практический интерес как с точки зрения химии [1], так и для практического использования продуктов окисления, например как добавки для полимерных композиций, или в качестве пластификаторов для поливинилхлорида.

Список литературы

[1] Зотов Ю.Л., Попов Ю.В., Бутакова Н.А. // Окисление промышленных хлорпарафинов кислородом воздуха. 2014. 123 с.

[2] Зотов Ю.Л., Бутакова Н.А., Попов Ю.В., Красильникова К.Ф., Гора А.В., Таирова Н.Н. // Пластические массы. 2010. №6. С. 33-35.

[3] Yoshino Y., Hayashi Y., Iwahama T., Sakaguchi S., Ishii Y. // J. Org. Chem.1997. Vol. 62. P. 6810.

Влияние ионов трехвалентных металлов на конформацию человеческого альбумина

Хисамова Г.И.[1], Баранова Ю.Г.[2], Плотникова Л.В.[1], Поляничко А.М.[2], Успенская М.В.[1]

[1]*Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия*

[2]*Санкт-Петербургский государственный университет, Россия*

E-mail: guz.xisamowa@yandex.ru

Бионеорганическая химия рассматривает роль металлов в возникновении и развитии различных процессов в здоровом и больном организме, создаёт новые эффективные препараты на основе металлоорганических соединений, активно участвует в борьбе за сохранение здоровья людей и продление человеческой жизни. Особенно чутко организм реагирует на изменение концентрации микроэлементов.

Неорганические вещества в живом организме находятся в различных формах. Большинство ионов металлов образуют соединения с биологическими объектами. Например, одной из главных функций альбумина является обратимое связывание и перенос в организме различных веществ, в том числе ионов металлов, которые должны быть доставлены в соответствующие органы.

В данной работе мы исследуем взаимодействие ионов трехвалентных металлов Fe и Co с человеческим альбумином с концентрациями металла к ЧСА 1:1, 1:2, 3:1, 10:1.

Исследуемые материалы представляют собой комплексы белка с ионами металлов Fe и Co в различных концентрациях, рассматриваемые на однолучевом сканирующем УФ - спектрофотометре.

В результате эксперимента заметили появление плеча, смещенного в батохромную область, что говорит о том, что комплекс образовался. Так как он недостаточно выделен, можно предположить, что концентрация альбумина была слишком мала.

Список литературы

[1] С.А. Волкова, Н.Н. Боровков//Основы клинической гематологии. 2013.
[2] Н.А. Касьяненко, Л.В. Плотникова, А.В. Занина, А.Ш. Андержанов, С.Дефрене // Изучение комплексов ДНК с трехвалентными ионами металлов в присутсвии ионов марганца. 2002. Т. 47.

Бисалкильные комплексы щелочных- и редкоземельных металлов, содержащие бис(пара-толуидин)метильный лиганд

Христолюбов Д.О., Любов Д.М., Трифонов А.А.
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН
E-mail: sold-art@mail.ru

Исследование алкильных комплексов d^0-металлов является одной из приоритетных задач современной металлоорганической химии. Хороший тому пример – алкильные комплексы двух- и трехвалентных лантаноидов, которые продемонстрировали мощный каталитический потенциал в реакциях превращения ненасыщенных субстратов. Одним из ключевых моментов в синтезе данных соединений является разработка такой лигандной системы, которая позволит стабилизировать высоко реакционно-способные связи M-C и придаст необходимою степень насыщения центральному атому металла.

Нами была синтезирована серия новых диалкильных комплексов редко- и щелочноземельных металлов (**2-4**) по обменной реакции дийодидов ($MI_2(THF)_2$, M = Yb, Sm, Ca) металлов с K-производными бис(пара-толуидин)метана {[2,2'-(4-MeC_6H_4-NMe_2)$_2$-CH]K(THF)}$_2$ (**1**)) (Рис. **1**). Строение комплексов **1-4** было подтверждено методом РСА.

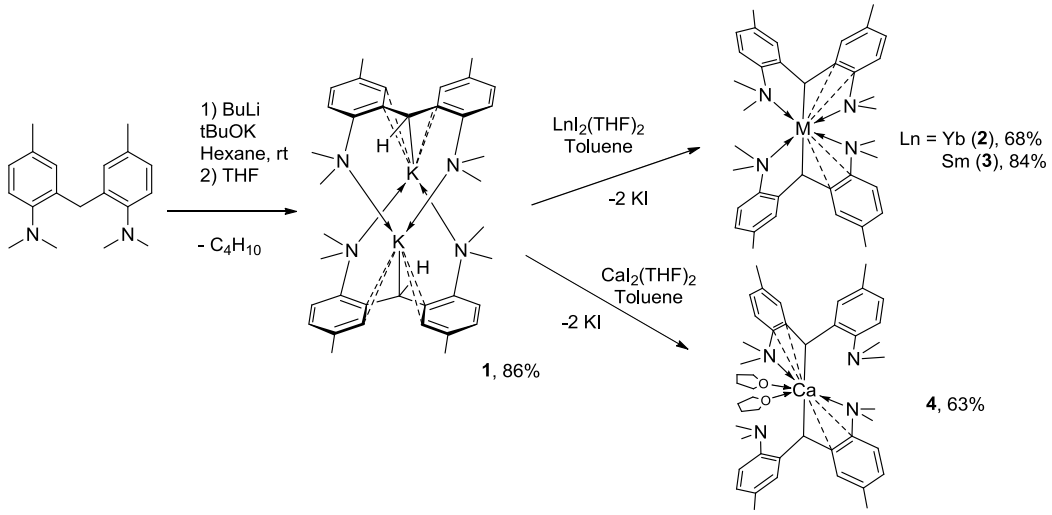


Рис. 1. Пути получения диалкильных комплексов редко- и щелочноземельных металлов.

Впервые продемонстрирована способность диалкильных комплексов щелчно- и редкоземельных металлов вести реакции элементирования ненасыщенных субстратов с высокой хемо- и региоселективностью, что отвечает концепциям “Зеленой Химии”.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-33-20285 мол-а-вед).

Оптимизация условий синтеза 11Н–индено[1,2-b]хиноксалин–11–она

Царева Е.А., Соловьева К.А., Соболев В.И.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: eatsareva04220@mail.ru

У разных народов и в разных географических зонах такое заболевание как рак является очень распространённым, поэтому очень актуальным является создание новых противораковых лечебных средств.

Производные хиноксалина, в частности 11Н–индено[1,2-b]хиноксалин–11–он, обладают антимикробными, антигипертензивными, противотуберкулезными, противомалярийными, противовоспалительными, противосудорожными, и противораковыми свойствами. Механизм действия хиноксалинов обусловлен способностью препаратов вызывать глубокие структурные изменения в цитоплазме микроорганизмов и нарушать синтез бактериальной ДНК, что влечет за собой их гибель. Необходимо отметить, что активность лекарств этой группы усиливается в анаэробной среде в связи с их способностью вызывать образование активных форм кислорода.

Целью данной работы является оптимизация условий проведения синтеза 11Н–индено[1,2-b]хиноксалин–11–она, описанных в статье [1]. Смесь нингидрина (0,98 г., 5 ммоль) и орто-фенилендиамина (0,57 г., 5,25 ммоль) в

этаноле (50 мл) нагревалась до 140 ºС в присутствии обратного холодильника в течение 24 часов при перемешивании (400 об/с). Схема данного взаимодействия показана на рис.1. Далее полученная смесь охлаждалась, затем отфильтровывалась. Полученный продукт был однозначно диагностирован методом ГХ-МС, ВЭЖХ. Данный способ позволяет увеличить выход соединения с 93% [1] до 97 %.

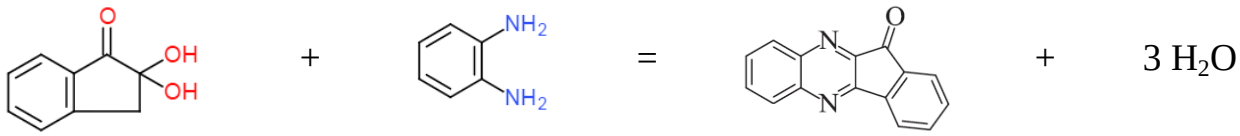


Рис. 1. Схема взаимодействия нингидрина и орто-фенилендиамина.

Таким образом, увеличение температуры до 140 ºС и времени реагирования до 24 часов повышают химический выход до 97 %.

Список литературы

[1] Tseng C., Chen Y, Tzeng C и др. // European Journal of Medicinal Chemistry 2016. Т. 108. С. 258-273.

Реологическое поведение растворов неионогенных и ионогенных полимеров

Чернова В.В.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: polymer-bsu@mail.ru

Известно, что для растворов неионогенных полимеров межмолекулярная ассоциация и формирование сетки зацеплений при концентрации c_e начинается практически сразу после достижения критической концентрации кроссовера c^*. В то же время, в случае растворов полиэлектролитов данные закономерности не всегда выполняются. Целью данной работы стало изучение особенностей реологического поведения некоторых полиэлектролитов в сравнении с раствором неионогенного полимера.

В качестве объектов исследования ионогенной природы использовали хитозан (ХТЗ) со степенью деацетилирования 82% М.м.=113 кДа, сукцинамид хитозана (СХТЗ) со степенью замещения 75% М.м.= 207 кДа (ЗАО «Биопрогресс», Россия), натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) степенью замещения 75% М.м.= 400 кДа со (ЗАО «Вектон», Россия), и неионогенного характера – поливиниловый спирт (ПВС) с М.м.=35 кДа (Sigma-Aldrich, США). В качестве растворителя использовалась 1% уксусная кислота в случае ХТЗ, и дистиллированная вода – в случае СХТЗ, КМЦ и ПВС. Растворение полимеров осуществлялось в течение 24 часов. Характеристическую вязкость полимеров [η] определяли с помощью вискозиметра Уббелоде при температуре 25±1°С и рассчитывали, используя

подход Баранова [1]. Реологические исследования растворов полимеров проводили на модульном динамическом реометре HaakeMarsIII при 25^0C в режиме непрерывного сдвигового деформирования в диапазоне скоростей сдвига от 0,1 до 100 c^{-1}. Для построения концентрационных кривых использовали величины η, определенные при скорости сдвига равной 0,1 c^{-1}, где изменение вязкости сравнительно невелико.

Проведенные исследования показали, что для растворов ионогенных полимеров – ХТЗ, СХТЗ и КМЦ имеет место существование протяженной области полуразбавленных растворов, в которых клубки уже соприкасаются друг с другом, а сетки зацеплений еще не образуют $c^* \neq c_e$, в то время как для раствора неионогенного полимера – ПВС, $c^* \approx c_e$. Вероятно, причина такой особенности реологического поведения полиэлектролитов связана с электростатическим отталкиванием одноименно заряженных цепей, препятствующего проникновению клубков друг в друга и формированию сетки зацеплений.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00220 мол_а

Список литературы

[1] Баранов В.Г., Бресткин Ю.В., Агранова С.А., и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 1986. Т.28. №10. С. 841-846.

Гидрофобизация акролеином материалов на основе хитозана

Чернышова Е.Б., Тужиков О.И., Ярцева В.М.
Волгоградский государственный технический университет,
Волгоград, Россия
E-mail: cherekaterina18@gmail.com

Производное хитина – хитозан и продукты его полимераналогичных превращений приобретают все большее значение в производстве материалов для медицины и фармацевтики ввиду наличия свойств биодеградируемости и биосовместимости с тканями человека [1]. Вместе с тем, фактором, ограничивающим применение материалов из хитозана, является их высокая гидрофильность. Путем модификации пленочных материалов на его основе реагентами, содержащими карбонильную группу, например, альдегидами, можно регулировать гидрофобность полученных материалов.

В работе проводилось исследование поверхностной модификации пленок из хитозана растворами акролеина различной концентрации, изучено ее влияние на структурные, физико-механические, гидрофильно-гидрофобные свойства, проведены термогравиметрический и динамический механический анализы.

Данные ИК-спектрального анализа подтвердили образование оснований Шиффа на основе хитозана и акролеина (уменьшение интенсивности полосы поглощения аминогрупп в области 1590-1600 $см^{-1}$ и появление полосы иминогрупп в области 1650-1750 $см^{-1}$). При этом полоса поглощения в области 995-985 $см^{-1}$ свидетельствуют о наличии в структурах образцов винильных групп.

Прочностные характеристики хитозана, модифицированного акролеином, коррелируют с данными, полученными ранее [2] - наличие максимума на кривых изменения прочности и относительного удлинения от концентрации модификатора. Для акролеина эта концентрация составляет 20%.

Исследование гидрофильно-гидрофобных свойств показало, что для исходных пленок значение влагопоглощения $W_{исх}$=35,5%, контактного угла – 71 град., в то время как для пленок, модифицированных акролеином (7,5%) влагопоглощение составило 18,18%, а контактный угол – 102 град, что в совокупности свидетельствует о повышении гидрофобности материалов.

Термогравиметрический и динамический механический анализы показали, что процесс термической деструкции модифицированных образцов хитозана проходит через три этапа: 50-190, 260-330 и 400-690 ° С, что соответствует стадии удаления адсорбционной воды, термоокислительной деструкции, образованию скоксованного остатка.

Список литературы

[1] Добровольская И. П. Полимерные матрицы для тканевой инженерии. СПб.: Издательско-полиграфическая ассоциация университетов России, 2016.

[2] Чернышова Е. Б. // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов, 2015. 7 (164). С. 125-129.

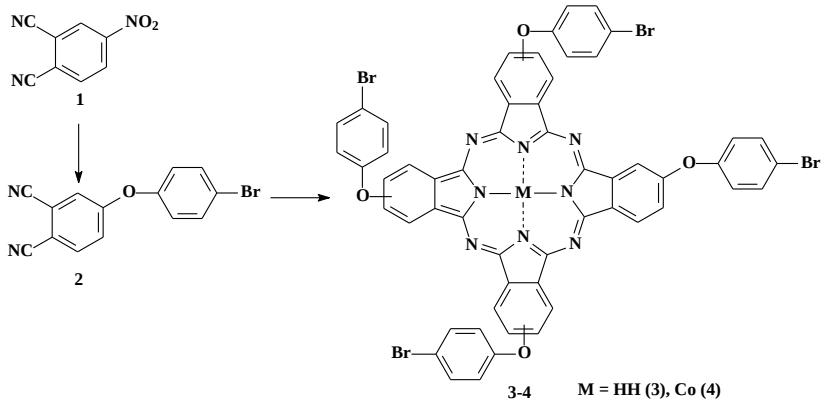
4-Бромфеноксифталонитрил и фталоцианины на его основе

Чеснов А.А., Тихомирова Т.В., Шапошников Г.П.

Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ МГЦ, Иваново, Россия

E-mail: tararjkina@mail.ru

Несомненный интерес к фталоцианинам вызван их полезными прикладными свойствами. С точки зрения создания адсорбционно-полупроводниковых датчиков токсичных газов галогенпроизводные фталоцианины занимают особое место. В связи с этим представляет интерес получение замещенных фталоцианинов, содержащих в своем составе 4-бромфеноксигруппы (**3, 4**).



Схема

Нуклеофильным замещением нитрогруппы в 4-нитрофталонитриле на бромфеноксингруппу был получен 4-бромфеноксифталонитрил.

Синтез фталоцианина (**3**) осуществляли нагреванием фталонитрила **2** с поташом при температуре 185-190^{o}C и последующей деметаллизацией $K_2Pc(4\text{-}OC_6H_4Br)_4$. Получение тетра-4-(4-бромфенокси)фталоцианина кобальта (**4**) проводили нитрильным методом из соединения **2** и ацетата кобальта в присутствии мочевины при температуре 180-190 ^{o}C. Синтезированные фталоцианины промывали концентрированной соляной кислотой до бесцветных фильтратов и водой до нейтральной среды, окончательную очистку проводили колоночной хроматографией на силикагеле М 60.

Подтверждение состава и структуры синтезированных соединений проводили с привлечением современных физико-химических методов анализа.

Полученные фталоцианины (**3, 4**) обладают растворимостью в хлороформе и ДМФА, что позволило изучить их спектральные характеристики в данных растворителях.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ.

Модифицированный пектин в процессах флокуляции модельных дисперсных систем

Шаброва Е.С., Бикбаев Б.И., Проскурина В.Е., Галяметдинов Ю.Г.
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия
E-mail: shabrova.93@mail.ru

Модификация полимеров является перспективным методом молекулярного дизайна и в зависимости от химического состава модификатора она может придавать полимерной матрице селективные специфические свойства. Получение модифицированных флокулянтов на основе природных полимеров актуально в отношении процессов флокуляции многокомпонентных дисперсных систем (ДС). По сравнению с индивидуальными природными и синтетическими полимерами, модифицированные флокулянты, имеют ряд

преимуществ: экологически безопасны, характеризуются невысокой стоимостью и эффективны в процессах седиментации суспензий и золей.

В работе использовался пектин с невысоким содержанием этерифицированных групп и молекулярной массой $M = 39{,}3 \cdot 10^3$; четвертичный полиамин, полученный по реакции конденсации вторичного амина и эпихлоргидрина. Модифицированный пектин синтезирован путем включения четвертичного полиамина на костяк полисахаридов. Реакция протекала в несколько стадий и являлась электронуклеофильным процессом. Проведена оценка физико-химических свойств и строения полученного флокулянта с помощью комплекса спектроскопических методов.

На модельной ДС – суспензии охры со средним радиусом частиц дисперсной фазы $R_{ср} = 9{,}25 \cdot 10^{-6}$ м и с плотностью – $\rho = 2{,}7 \cdot 10^3$ кг/м^3 проведена сравнительная оценка эффективности действия индивидуальных пектина и полиамина, их смеси и модифицированного пектина в режиме свободного оседания ($C_{д.ф.}$=0,8 %). Резкое увеличение флокулирующего эффекта для смеси активных компонентов (полиамин+пектин) с ростом их концентрации относительно индивидуальных полимеров свидетельствует о синергизме действия смеси флокулянтов, что обусловлено изменением конформации макромолекул полиамина и пектина в дисперсионной среде, приводящих к росту эффективных размеров макромолекулярных клубков в присутствии макромолекул другого сорта. При флокуляции суспензии охры модифицированным пектином отмечен рост флокулирующей способности относительно чистого пектина. Установлен мостичный механизм флокуляции, о котором можно судить по высоким значениям флокулирующего эффекта для анализируемых систем. Разработан новый органический полимерный флокулянт – модифицированный пектин с большей флокулирующей способностью относительно ряда коммерческих полимеров, применяемых при очистке сточных вод химических производств.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№15-03-01399).

Седиментация модельных дисперсных систем природными и синтетическими флокулянтами

Шаброва Е.С., Кандыба К.С., Назипова А.Ш.
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия
E-mail: shabrova.93@mail.ru

Разработка эффективных технологий регулирования устойчивости дисперсных систем (ДС) актуальна и важна для многих промышленных процессов. Среди большого ассортимента флокулирующих систем в настоящее время перспективно применение природных и синтетических полимеров. Природные полимеры, хотя и уступают во многих случаях по своему интенсифицирующему действию синтетическим флокулянтам, могут быть

успешно использованы при обработке сточных вод, богатых органическими загрязнениями.

В данной работе на модельной ДС – суспензии охры со средним радиусом частиц дисперсной фазы $R_{ср} = 9{,}25 \cdot 10^{-6}$ м и с плотностью – $\rho = 2{,}7 \cdot 10^3$ кг/м^3 проведена сравнительная оценка эффективности действия индивидуальных синтетических и природных флокулянтов в режиме свободного оседания ($C_{д.ф.}$=0,8 %). В качестве природного полимера использовали пектин с невысоким содержанием этерифицированных групп и молекулярной массой $M = 39{,}3 \cdot 10^3$. Катионный статистический сополимер акриламида с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата с молекулярной массой $M=3{,}8 \cdot 10^6$ и концентрацией ионогенных звеньев $\beta = 4$ мол. % и анионный статистический сополимер акриламида с акрилатом натрия с $M = 13{,}5 \cdot 10^6$ и $\beta = 71{,}2$ мол. % были выбраны в качестве синтетических флокулянтов.

Выявлены основные закономерности флокулирующего поведения для индивидуальных синтетических и природного полимеров. Установлена высокая эффективность флокулообразования в ДС с участием анионного и катионного сополимеров акриламида и с участием пектина. Выявлен мостичный механизм флокуляции, о котором можно судить по высоким значениям флокулирующего эффекта для анализируемых систем. Отмечена корреляция между флокулирующей способностью природных и синтетических полимеров и средними размерами образующихся агрегатов-флокул, определенных методом динамического рассеяния света. На количественном уровне установлен оптимальный режим флокуляции в ДС с участием пектина и сополимеров акриламида.

Результаты работы могут быть использованы в качестве моделей новых функциональных материалов для регулирования свойств многокомпонентных ДС.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№15-03-01399).

Получение соединений фосфора на основе 2,2/-азопиридина

Шеянова А.В.[1], Панова Ю.С.[2], Золотарёва Н.В.[2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии наук, Нижний Новгород, Россия*
Email: saschulka93@mail.ru

Химия фосфорорганических соединений является актуальной темой в современной науке. P-Cl производное **5** получено в результате многоступенчатого синтеза, стартуя с 2,2/-азопиридина **1**. Продукт **5** формируется через стадию образования промежуточного Et_2NP-производного **4**. ЯМР спектр на ядрах фосфора соединения **5** показывает

один сигнал 115 ppm. Согласно РСА фосфор имеет пирамидальную конфигурацию. Связь P-Cl соответствует одинарной. Расстояние между атомами P1 и N5 (2.827 Å) меньше суммы Ван-дер-ваальсовых радиусов данных элементов (3.35 Å).

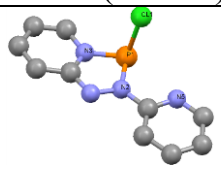


Рисунок 1. Молекулярная структура **5**.

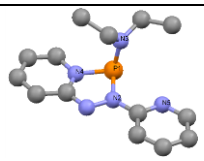
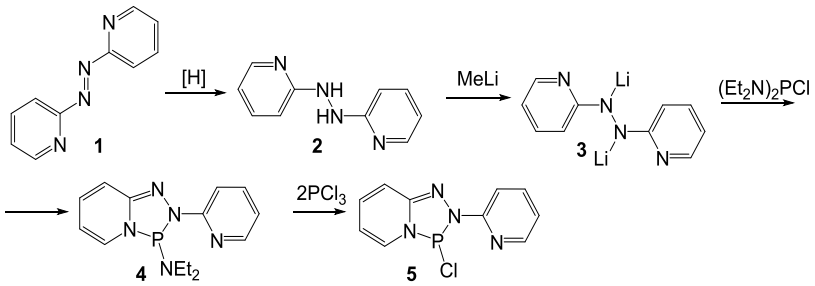


Рисунок 2. Молекулярная структура **4**.



Интересно, что обработка дилитиевой соли **3** треххлористым фосфором приводит к образованию смеси продуктов, а бис(диэтиламино)-хлорфосфином – к формированию Et_2NP-производного **4.** К нашему удивлению, лишь один, а не два атома фосфора встраиваются в молекулу гидразопиридина с образованием конденсированных гетероциклов. В ЯМР ^{31}P $\{^1H\}$ спектре соединения **4** наблюдается полоса при 82 ppm, в области, характерной аминофосфинам. Соединение **4** представляет особый интерес в плане синтеза разнообразных лигандов в координационной химии, а также при использовании в качестве промежуточных продуктов в органическом синтезе. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-33-00711.

Изучение процесса каталитического амидирования биодизеля диметиламинопропиламином

Ширшин К.К.[1,2], Сафонов А.Н.[2], Ершов Д.А.[2], Гущин А.В.[1]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород*
[2]*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, г. Нижний Новгород*
kkshirshin@mail.ru

Биодизель (смесь метиловых эфиров жирных кислот), получаемый переэтерификацией растительных масел метанолом, находит широкое применение в различных областях промышленности. Так, например, биодизель используется в качестве моторного топлива. Его достоинствами являются высокая степень экологичности и сравнительно низкая цена. К тому же,

использование смесей биодизеля и дизельного топлива не требует внесения каких-либо изменений в конструкцию двигателя.

Наличие активной карбоксильной группы позволяет перерабатывать биодизель в новые ценные химические продукты. Так, например, присоединяя различные амины, можно получить амиды жирных кислот. Такие амиды широко используются в косметической, фармацевтической и пищевой промышленностях. В настоящее время наибольший интерес представляют процессы амидирования производных жирных кислот диаминами, имеющими на концах молекул как первичную аминогруппу (по которой и идёт присоединение), так и третичную (амины типа «диметиламиноалкиламин»). Получаемые аминоамиды кислот с третичной аминогруппой на конце молекулы являются сырьём для получения катионных поверхностно-активных веществ путём кватернизации по третичной аминогруппе.

Процесс амидирования биодизеля диметиламинопропиламином проводили в реакторе с рубашкой, снабжённым обратным холодильником и пробоотборником в интервале температур 70-110^{0}C; массовая доля катализатора – 1%. Контроль за протеканием реакции осуществлялся методами газовой и жидкостной хроматографий, а также, ИК-спектроскопии. Для изучения кинетики процесса и активности катализаторов была исключена возможность смещения равновесия за счёт удаления из системы легкокипящих продуктов.

И так, в ходе ряда экспериментов было изучено влияние различных катализаторов (CaO, ZnO, CuO, Co_3O_4, NaOH, CaOH, CH_3ONa, глицероксид кальция) на скорость достижения равновесия. Так, например, использование CaO или CH_3ONa позволяет увеличить скорость реакции, а, как следствие, скорость достижения равновесия в 4 раза (T=120^{0}C). Использование CH_3ONa также делает возможным разделение реакционной смеси путём фильтрования, что значительно облегчает процесс выделения чистого продукта.

Лекарственные комплексы на основе модифицированных полисахаридов

Шомуротов Ш.А., Ахмедов О.Р., Тураев А.С.
Институт Биоорганической химии АН РУз, Узбекистан, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 83, E-mail: shsha@mail.ru

Проблема создания лекарственных препаратов с пролонгированным действием особенно актуальна для лечения туберкулеза. Связано это с длительной комплексной химиотерапией, возникновением устойчивости возбудителя болезни к применяемым лекарствам, развитием тяжелых побочных явлений.

В связи с этим нами был синтезирован макромолекулярный лекарственный комплекс, содержащий вдоль цепи макромолекулы два противотуберкулезных препарата изониазид, посредством азометиновой связи, и этамбутол, посредством ионной связи [1, 2]. В качестве полимер-носителя использовали

полигалактуроновую кислоту (ММ=16000±500 дальтон), полученную путем деметоксилирования цитрусового пектина.

Установлена структура и изучены физико-химические свойства и молекулярные параметры полимерного комплекса. Исследованы медико-биологические свойства полимерного комплекса. Установлено, что полимерный комплекс малотоксичен (LD_{50} 5000 мг/кг) по сравнению с низкомолекулярными аналогами изониазидом (LD_{50} 409,5 мг/кг) и этамбутолом (LD_{50} 1290 мг/кг). В условиях *in vitro* вирулентные штаммы микобактерий туберкулеза H37Rv, Bovinus-8 в дозах 1 мкг/мл и 10 мкг/мл, к препарату проявляют чувствительность, которая напрямую зависит от содержания активных веществ в полимерном комплексе. В условиях *in vivo* по отношению к вирулентным штаммам микобактерии туберкулеза Humanis №2520 и Bovis-08 полимерный комплекс проявляет выраженную бактериостатическую активность. Фармакокинетические исследования показали, что при введении полимерного комплекса терапевтическая концентрация действующих веществ (изониазида и этамбутола) дольше сохраняется в организме и, тем самым, оказывает пролонгирующее бактериостатическое действие.

Таким образом, проведенные исследования показали, что полимерный комплекс обладает низкой токсичностью и пролонгированным противотуберкулезным действием.

Список литературы

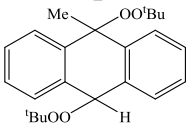
[1] Шомуротов Ш.А., Муродов Э.А., Тураев А.С. «Синтез и исследование комбинированного препарата на основе карбоксиметилцеллюлозы» Журнал «Химия растительного сырья». 2006, №2 с. 142-146.

[2] Тураев А.С., Шомуротов Ш.А., Муродов Э.А., Назиров П. «Синтез и исследование комбинированного противотуберкулезного препарата». Уз. хим. журн. 2006, №2. с.17-22.

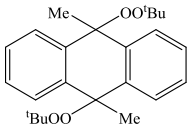
Изучение инициирующей способности 9-метил и 9,10-диметилзамещёных пероксиантроценов

Шувалов С.Э., Кузнецова Ю.Л.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: sereja.shuvalov@yandex.ru

На кафедре органической химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского были впервые получены окислением 9,10-дизамещённых антроценов пероксидные соединения [1]. Два из них были использованы в качестве инициаторов радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА).



9-метил-9,10-дигидро-9,10-ди-*трет*-бутилпероксиантрацен (**I**)



9,10-диметил-9,10-дигидро-9,10-ди-*трет*-бутилпероксиантрацен (**II**)

Оба пероксида проявляли инициирующую активность (рис. 1). Полимеризация метилметакрилата под действием соединений **I** и **II** сопровождается гель-эффектом (рис. 1.). С ростом глубины превращения молекулярная масса полиметилметакрилата (ПММА) растёт, а коэффициент полидисперсности уменьшается (рис. 2).

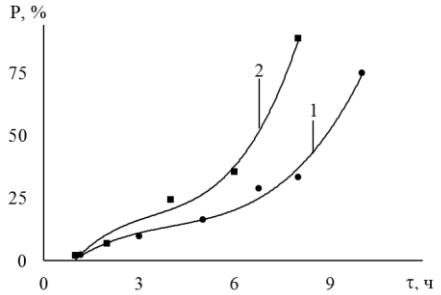


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации метилметакрилата, инициированной пероксидом **I** (1) и пероксидом **II** (2).

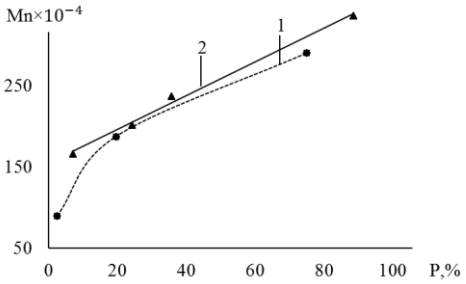


Рис. 2. Зависимость Mn ПММА от глубины превращения при полимеризации ММА в присутствии 0.1 мол.% пероксида **I** (1) и 0.1 мол.% пероксида **II** (2).

Список литературы

[1] Степовик Л.П., Малышева Ю.Б., Фукин Г.К. // Журнал общей химии. 2015. Т. 85. № 6. С. 933-943.

ИК-спектроскопическое исследование взаимодействия пектина с цефазолином

Шуршина А.С.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
e-mail:anzhela_murzagil@mail.ru

Процессы комплексообразования биополимеров, в том числе полисахаридов растительного происхождения, например, пектинов, с различными лекарственными препаратами на протяжении долгого времени привлекают внимание многих исследователей с целью поиска основы для лекарственных форм с пролонгированным действием [1, 2]. Цель данной работы – исследование процесса комплексообразования пектина с одним из наиболее часто используемых в лечебной практике антибиотиком цефалоспоринового ряда – цефазолином методом ИК-спектроскопии.

В качестве объектов исследования использовали пектин (ПК) цитрусового происхождения производства SIGMA-ALDRICH и антибиотик цефалоспоринового ряда – цефазолин, используемый в качестве натриевой соли (ЦФЗ). ИК-спектры порошков ПК, ЦФЗ и аддукта реакции ПК-ЦФЗ в мольном соотношении 1:1 в вазелиновом масле записывали на спектрофотометре "Specord M - 80" в области 400 – 3600 $см^{-1}$.

Проведенные исследования показали, что в ИК-спектре аддукта реакции ПК с ЦФЗ появляется полоса при 1735 $см^{-1}$, характерная для колебаний связей С-О в карбоксильной группе, а также плечо при 1678 $см^{-1}$, характерное для

колебаний связей С-О в лактамной группировке, однозначно свидетельствующие о том, что ЦФЗ присутствует в аддукте реакции. Наиболее значительные сдвиги в аддукте реакции по сравнению со спектром ЦФЗ происходит по полосе поглощения, характерной для колебаний связей С-О в карбоксильной группе: на 24 $см^{-1}$.

Таким образом, можно предположить, что в случае взаимодействия между изучаемым антибиотиком ЦФЗ и полимером ПК, комплексообразование осуществляется за счет гидроксильных и карбоксильных групп ПК и карбоксильных групп ЦФЗ. Данный факт является важным, поскольку при этом не затрагиваются функциональные группы ПК и ЦФЗ, отвечающие за биологическую активность соединений, а, следовательно, не снижается их эффективность и в тоже время обеспечивается пролонгированное действие.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00216 мол_а.

Список литературы

[1] Платэ Н.А., Васильев А.Е. Физиологически активные полимеры. М.: Химия, 1986. 296 с.

[2] Григорьева М.В. // Biotechnologia Acta. 2011. Т.4. № 2. С. 9-23.

Разработка синтеза дикарбоновых кислот, содержащих циклогексановый и норборнановый фрагменты

Яковлева В.Д., Фирстова А.А., Кофанов Е.Р.

Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

E-mail: firstova.a.a@mail.ru

Нами был предложен и разработан простой способ синтеза получения исходных соединений для трикарбоновых кислот – мономеров для полиамидоимидов. В его основе заложены такие реакции, как алкилирование по Фриделю-Крафтсу, ацилирование, а в качестве исходных соединений используются легкодоступные и дешевые реагенты.

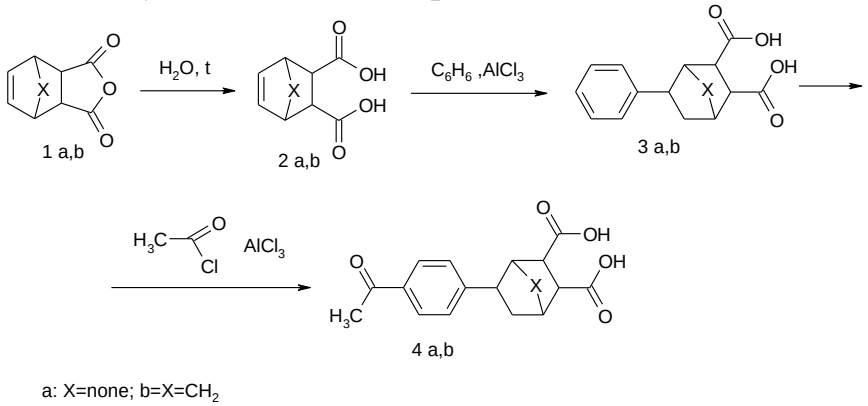


Схема 1

Чистота и строение синтезированных соединений подтверждены методами ИК, ЯМР-спектроскопии и хроматомасс-спектрометрии.

Нанокомпозиты противоопухолевого антибиотика дауномицина с наночастицами селена

Яковлев И.В.[1], Боровикова Л.Н.[2], Киппер А.И.[2], Писарев О.А.[1,2]
[1]*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, кафедра «Медицинская физика», Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений РАН Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: yakovlev.iliya@gmail.com

Существенной проблемой создания новых медицинских препаратов является поиск материалов, которые обладали бы мощным биоцидным действием в отношении большинства патогенных микроорганизмов и одновременно с этим не представляли бы существенной угрозы для клеток и тканей млекопитающих. Это особенно актуально в отношении противоопухолевых антибиотиков с целью снижения их кардиотоксичности.

Цель работы - модификация антрациклинового антибиотика (ДМ) путем создания нанокомпозита с биосовместимым полимером – поливинилпирролидоном и наночастицами селена и исследование его УФ и видимых спектров поглощения.

Были разработаны два способа синтеза тройных нанокомпозитов ПВП - Se -ДМ. Способ 1 – наночастицы Se предварительно стабилизировались ПВП при последующем введении ДМ. Способ 2 – реакция осуществлялась в присутствии предварительно сформировавшегося комплекса ДМ с ПВП. Концентрации компонентов составляли $C_{ДМ}$ = 0.005 мг/мл, C_{Se} = 0.001-0.0075 мг/мл, $C_{ПВП}$ = 1 мг/мл. Спектральные характеристики полученных наноконьюгатов отличались в зависимости от способа синтеза (рис.1).

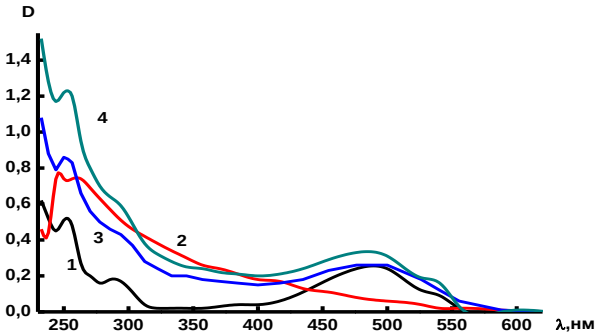


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от длины волны для C_{Se} = 0.005 масс. %, для $C_{ПВП}$ = 0.1 масс. %, для $C_{ДМ}$ = 0.005 масс. %: 1) ДМ; 2) Se + PVP; 3) {Se + ПВП} + ДМ; 4) {ДМ + ПВП} + Se

Таким образом, показано, что способ получения тройных нанокомпозитов ПВП - Se -ДМ влияет на межмолекулярные взаимодействия в тройном нанокомпозите, что сказывается на его спектральных характеристиках.

СЕКЦИЯ 2
Неорганическая химия, химия высокочистых веществ

Изучение уранильных комплексов с глицином и аланином

Алахмад А., Князев А.В., Комшина М.Е., Савушкин И.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: m.komshina@yandex.ru

Соединения урана получили распространение во многих отраслях современной техники и атомной промышленности. Известно, что хелатные комплексы находят широкое использование при разделении и определении актинидных элементов. В связи с этим значительный интерес представляют комплексы урана с простейшими аминокислотами, содержащими группы –COOH, $–NH_2$, способные к образованию циклических структур.

Соединения урана с глицином и аланином, имеющие формулы $[(UO_2)_3(Gly)_2(O)_2(OH)_2](H_2O)_6$ и $[(UO_2)_3(Ala)_2O(OH)_3](NO_3)(H_2O)_3$, синтезированы из водных растворов $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и соответствующих аминокислот. Значение pH = 4 устанавливали введением раствора NaOH [1].

Основной структурной особенностью данных соединений является серия одномерных цепочек, образованных в процессе гидролиза катиона U(VI). Одномерные цепочки, наблюдаемые в соединениях, имеют небольшие различия, связанные со взаимными расположениями полиэдров уранила. Функциональный состав был установлен методом ИК-спектроскопии, произведено отнесение полос.

Методом ДТА изучены процессы терморазпада.

С помощью низкотемпературной рентгенографии определены параметры элементарных ячеек и рассчитаны коэффициенты теплового расширения в интервале температур от 150 K до 400 K.

Список литературы

[1] J. Groot, K. Gojdas, D. K. Unruh, T. Z. Forbes // Crystal Growth & Design. 2014. V. 14. P. 1357−1365.

Новые фосфато-силикаты со структурой NZP. Синтез порошков и керамик, изучение теплового расширения

Александров А.А., Савиных Д.О., Болдин М.С.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: alex777234@list.ru

Разработка новых материалов, устойчивых к тепловым стрессам, является одной из наиболее важных задач, стоящих перед исследователями. Такие материалы необходимы в качестве конструкционных материалов, способных работать в экстремальных условиях, они могут быть использованы для создания изделий для атомной и космической техники, термостойких красок, инертных топливных матриц и матриц для захоронения радиоактивных отходов, а также других применений.

Одной из наиболее перспективных групп соединений, используемых при создании полифункциональных материалов являются неорганические соли из семейства структурных аналогов $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP). Подобные соединения известны благодаря присущим им свойствам: высокой термической, гидролитической, радиационной устойчивостью, низкими коэффициентами теплового расширения, стабильностью в расплавах щелочных элементов, ионной проводимостью, каталитической активностью. Отличительной особенностью данной структуры является возможность варьирования составов соединений посредством различных изо- и гетеровалентных замещений, и за счет этого значительным образом влиять на свойства соединений.

В рамках настоящей работы проведено кристаллохимическое моделирование фосфат-силикатов со структурой NZP вида $Ca_{0,75+0,5x}Zr_{1,5}Fe_{0,5}(PO_4)_{3-x}(SiO_4)_x$, где x = 0 – 0,5. Соединения синтезированы золь-гель методом с использованием этилового спирта в качестве высаливателя и охарактеризованы методами: РФА (рентгеновский порошковый дифрактометр Shimadzu LabX XRD-6000), ДСК (дифференциальный сканирующий калориметр Setaram LABSYS DSC 1600), ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрофотометр Shimadzu FTIR-8400S), терморентгенографии. На основе данных соединений получены высокоплотные керамики методом SPS (установка Dr. Sinter Model-625).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда: грант РНФ, Проект 16-13-10464 «Перспективные керамические материалы с улучшенными и регулируемыми служебными характеристикми: разработка, синтез, изучение», 2016-2018 гг.

Синтез и фазообразование фосфатов $AB[MgZr(PO_4)_3]_{3\infty}$ (A = Na–Cs, B = Sr, Ba, Pb, Ni)

Алексеев А.А., Залымова И.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

Неорганические фосфаты со структурными октаэдро-тетраэдрическими каркасами, включающие в состав цирконий и катион металла в степени окисления +2, изучаются как основа керамик, обладающих высокой термической, химической, радиационной устойчивостью и регулируемым, часто ультрамалым, тепловым расширением.

Цель работы − синтезировать фосфаты со структурами минералов лангбейнита и коснарита в рядах $AMMgZr(PO_4)_3$ (A – Na, K, Rb, Cs; M – Sr, Ba, Pb, Ni), изучить их фазообразование, определить поля кристаллизации фаз, проанализировать влияние размеров и электроотрицательностей сочетающихся катионов на изменение структурного типа, рассчитать кристаллографические характеристики соединений.

Синтез фосфатов осуществлялся золь-гель методом. Реакционные смеси последовательно высушивали при 90, 180°C, а затем диспергировали и подвергали ступенчатому отжигу при температурах 700−1000°C.

Полученные образцы представляют собой поликристаллические порошки. Они охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (дифрактометр Shimadzu LabX XRD-6000), инфракрасной спектроскопии (ИК-Фурье-спектрофотометр Shimadzu FTIR-8400S). Химический состав фосфатов подтвержден методом электронно-зондового микроанализа на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7600F с энергодисперсионным спектрометром OXFORD X-Max 80 (Premium).

Рентгенофазовый анализ показал, что на дифрактограммах цирконийсодержащих образцов $AMMgZr(PO_4)_3$ (A – Na, K, Rb, Cs; M – Sr, Ba, Pb, Ni) присутствовали интенсивные рефлексы отражения фаз со структурой коснарита или лангбейнита.

С увеличением размера катиона и уменьшения его электроотрицательности преимущественно происходит образование структуры типа лангбейнита. Для $CsSrMgZr(PO_4)_3$ обнаружен структурный переход от кубического лангбейнита к ромбоэдрическому коснариту. Был также обнаружен морфотропный ряд $ASrMgZr(PO_4)_3$ (A = Na, K, Rb, Cs), в котором переход «коснарит – лангбейнит» происходит при переходе Na→K. Проанализировано влияние размеров и электроотрицательностей сочетающихся в фосфатах $AMMgZr(PO_4)_3$ катионов на изменение структурного типа.

Термодинамические свойства стёкол TeO_2-ZnO-La_2O_3-Na_2O в диапазоне температур 300 – 950 К

Балуева К.В.[1], Плехович А.Д.[2], Дорофеев В.В.[2], Кутьин А.М.[2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Институт химии высокочистых веществ РАН им. Г.Г. Девятых, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: balueva.kris@yandex.ru

Теллуритные стекла являются востребованными оптическими материалами, в частности, исследуемый состав стекла применим в качестве матрицы для создания активной среды лазера в диапазоне 0.4 – 5 мкм. В настоящей работе с целью управления процессом производства волоконных световодов проводится исследование теплофизических и термодинамических свойств. Кроме того, особый интерес представляет возможность прогнозирования базовых термодинамических свойств неизученных составов в ряду исследуемых стекол.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (Netzsch DSC 404 F1 *Pegasus*) были изучены теплоёмкость высокочистых образцов стёкол системы TeO_2-*y*ZnO-La_2O_3-Na_2O, где *y* = 10, 12, 12.5, 17 и 20 % мольн. в стеклообразном, переохлажденном жидком и жидком состояниях и характеристики стеклования системы.

Обработка полученных данных по теплоемкости для стекол и их расплавов выполнена на основе модельно-статистического подхода с описанием стеклообразного состояния и проведен расчет полного набора стандартных термодинамических функций. Методом нелинейной регрессии были найдены параметры модели, которые позволили осуществить экстраполяцию теплоёмкости в низкотемпературную область.

Из исследованной серии стекол был выбран наиболее перспективный для практического применения состав $(TeO_2)_{0.735}(ZnO)_{0.125}(La_2O_3)_{0.04}(Na_2O)_{0.1}$, для которого была определена температурная зависимость теплопроводности в интервале температур 298.15 ÷ 570 К. Теплопроводность при комнатной температуре измерена с помощью установки КИТ-ВМ (КБ «Теплофон»), а в интервале температур 430 ÷ 505 К – по ранее разработанной ДСК методике.

Фракционная разгонка пентакарбонила железа природного изотопного состава

Белозеров Ю.С.[1], Буланов А.Д.[1], Потапов А.М.[1], Стешин М.О.[2]
[1]*ФГБУН Институт химии высокочистых веществ РАН, Нижний Новгород*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: belozerov@ihps.nnov.ru

Пентакарбонил железа $Fe(CO)_5$ представляет собой жёлто-оранжевую жидкость с температурой кипения 103°C. Он находит применение для получения высокодисперсного железа высокой чистоты (так называемого карбонильного железа) [1], для получения чистого оксида железа, при получении тонких плёнок из железа и его оксида, а также при изотопном разделении [2]. Наиболее вероятными примесями в пентакарбониле железа являются карбонилы других переходных металлов. Так как многие карбонилы являются легколетучими соединениями, для очистки применяются методы дистилляции и ректификации при пониженном давлении или в атмосфере инертного газа.

Для проведения фракционной разгонки в отлитый из кварцевого стекла аппарат для дистилляции было загружено 78.735 г. пентакарбонила железа. Испарение проводилось при температуре 65°C и давлении в системе 60.4 мм.рт.ст со средней скоростью 0.128 г/(см^2*мин). Набор фракций, полученных таким образом, был подвергнут анализу методом ИСП-МС для установления содержания примесей металлов, а также методом хроматомассспектрометрии для установления содержания примесей углеводородов.

Наиболее чистый пентакарбонил железа был получен в средних фракциях. Содержание основных примесей металлов было снижено на 2-3 порядка с уровня 10^{-3} – 10^{-4} до 10^{-6} % масс. В головной фракции сконцентрировался более летучий карбонил никеля, в хвостовых – карбонилы хрома, молибдена и вольфрама. Содержание примесей большинства углеводородов также было снижено с 10^{-3} до 10^{-4} % мол. Масса очищенного карбонила железа составила 50.580 г. (64.2 % от исходной массы).

Список литературы

[1] Волков В.Л., Сыркин В.Г., Толмасский И.С. Карбонильное железо. М.: Металлургия, 1969. – 256 с.
[2] Кузнецов В.И. Металлоорганические соединения в разделении стабильных изотопов. М.: Альфа-Лабл, 2001. – 200 с.

Зависимость Li-ионной проводимости твердых электролитов LATP от микроструктуры образцов

Бочарова И.В., Куншина Г.Б.
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им.И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия
E-mail: zorenko_2000@mail.ru

Практическое использование твердых электролитов в твердотельных литий-ионных аккумуляторах сдерживается из-за высокого сопротивления межзеренных границ, присущего поликристаллическим материалам. Формирование микроструктуры в результате классического, микроволнового, плазменно-искрового спекания и горячего прессования порошков твердых электролитов изучалось в [1-2].

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованиюзависимости ионной проводимости твердых растворов с NZP-структурой состава $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (LATP) от микроструктуры с целью получения образцов с максимальной ионной проводимостью. Полученные материалы были охарактеризованы методами РФА (Shimadzu XRD-6000), электронной микроскопии (SEM LEO-420), импедансной спектрометрии (импедансметр Z-2000), химического анализа. Было установлено, что на ионную проводимость образцов LATP (в виде спеченных таблет плотностью 90-91%) влияет величина температуры и продолжительность спекания, в результате которого происходит рост кристаллитов (рис.1), что приводит к снижению зернограничного сопротивления и повышению общей проводимости.

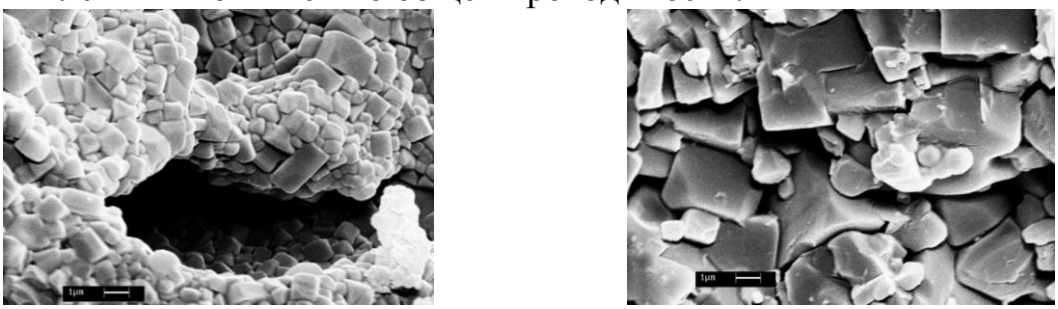


Рис. 1. SEM таблеток LATP после спекания при 1000°C в течение 1 ч и 6 ч.

На основе анализа спектров электрохимического импеданса установлено, что в результате продолжительного спекания таблеток при 1000°C происходит снижение в 2 раза зернограничного сопротивления LATP.

Список литературы

[1] Perez-Estebanez M., Isasi-Marín J., Rivera-Calzada A. et al. // J. Alloys and Compounds. 2015. V. 651. P. 636-642.
[2] Wolfenstine J., Allen J.L., Sumner J.et al. // Solid State Ionics. 2009. V.180. P. 961-967.

Синтез и кристаллическая структура $YBaFe_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Cu, Co)

Брюзгина А.В., Ёлохова А.А. Урусова А.С., Черепанов В.А.
Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: anna.brjuzgina@urfu.ru, anna.bryuzgina@mail.ru

Слоистые перовскиты $LnBaMe_2O_{5+\delta}$ (где Ln – РЗЭ; Me – Mn, Fe, Co) в настоящее время вызывают повышенный интерес для применения в качестве катодных материалов в твёрдооксидных топливных элементах.

Настоящая работа посвящена оптимизации условий синтеза и изучению кристаллической структуры слоистых перовскитов на основе $YBaFeCuO_{5+\delta}$ при 1273 К на воздухе.

Синтез образцов для исследования был проведен по керамической технологии и растворным методом с использованием глицерина в качестве органического прекурсора. По стандартной керамической технологии смесь исходных веществ с определенным соотношением компонентов тщательно перетирали и подвергали ступенчатой термообработке. Заключительный отжиг проводили в течение 120 часов при 1273 К на воздухе с промежуточными перетираниями. При синтезе исходные компоненты растворяли в азотной кислоте при нагревании. Далее к раствору добавляли эквимолярное количество глицерина и раствор выпаривали. Полученный сухой остаток медленно нагревали в интервале температур 873 – 1273 К. Дальнейший отжиг проводили при температуре 1273 К в течение 60 часов, с последующим закалкой образцов до комнатной температуры.

Для определения фазового состава образцы анализировали методом рентгеновской порошковой дифракции, с использованием дифрактометров Дрон-6 и и Shimadzu в $Cu_{K\alpha}$-излучении (λ=1.5418 Å). Съемку проводили в интервале углов $10° \leq 2\Theta \leq 100°$ со скоростью от 1.0 до 0.02 градуса в минуту с выдержкой в точке от 1 до 10 секунд.

Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки JCPDS и программного пакета “fpeak”. Параметры элементарных ячеек однофазных оксидов были рассчитаны в программе “Celref 3” и уточнены методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе “Fullprof 2016”.

Для определения области гомогенности в системе $YBaFe_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ были приготовлены образцы в интервале составов $0.9 \leq x < 1.3$ с шагом 0.05 и в системе $YBaFe_{1-y}Co_yCuO_{5+\delta}$ с $0.0 \leq y < 1.0$ с шагом 0.1.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что однофазные сложные оксиды с общей формулой $YBaFe_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ образуются в интервале $1.0 \leq x < 1.1$ и хорошо описываются тетрагональной ячейкой типа $a_p \times a_p \times 2a_p$ (пр. гр. *P4mm)*. Твёрдый ряд растворов $YBaFe_{1-y}Co_yCuO_{5+\delta}$ с $0.0 \leq y < 0.3$ так же описывается тетрагональной ячейкой (пр. гр. *P4mm*), состав $YBaFe_{0.4}Co_{0.6}CuO_{5+\delta}$ тетрагональной ячейкой (пр. гр. *P4/mmm*).

Для всех однофазных образцов были рассчитаны структурные параметры и уточнены координаты атомов элементарной ячейки.

Стабильный тетраэдр LiCl-$LiVO_3$-Li_2CrO_4-NaCl четырёхкомпонентной взаимной системы Li, Na || Cl, VO_3, CrO_4

Бузгон Е.А., Губанова Т.В., Гаркушин И.К.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
E-mail: ekaterina.buzgon@mail.ru

Диаграммы плавкости систем с участием хлоридов, метаванадатов и хроматов щелочных металлов представляют интерес для исследований в области теории ионных расплавов. Методом ДТА исследован стабильный элемент LiCl – $LiVO_3$ – Li_2CrO_4 – NaCl четырехкомпонентной взаимной системы Li, Na || Cl, VO_3, CrO_4 (рис. 1). Исходя из расположения нонвариантных равновесий в двух- и трёхкомпонентных системах для экспериментального исследования выбран одномерный политермический разрез *EF*: (*E* – 12% $LiVO_3$ + 48% Li_2CrO_4 + 40% NaCl; *F* – 12% LiCl + 48% Li_2CrO_4 + 40% NaCl) двумерного политермического сечения *abc* в объеме хлорида натрия, где наблюдается более легкая растворимость компонентов в расплавленном состоянии. Из диаграммы состояния разреза *EF* определили положение проекции квазичетверной эвтектики $\overline{\overline{E^{\square}}}$. Последовательным изучением политермических разрезов $b-\overline{\overline{E^{\square}}}-\overline{E^{\square}}$ и $NaCl-\overline{E^{\square}}-E^{\square}$ определили состав квазичетверной эвтектики (% эквив.): 20.0 LiCl; 23.0 $LiVO_3$; 46.0 Li_2CrO_4; 11.0 NaCl с температурой плавления 359 °C. Положение квазичетверной перитектики определили графическим способом.

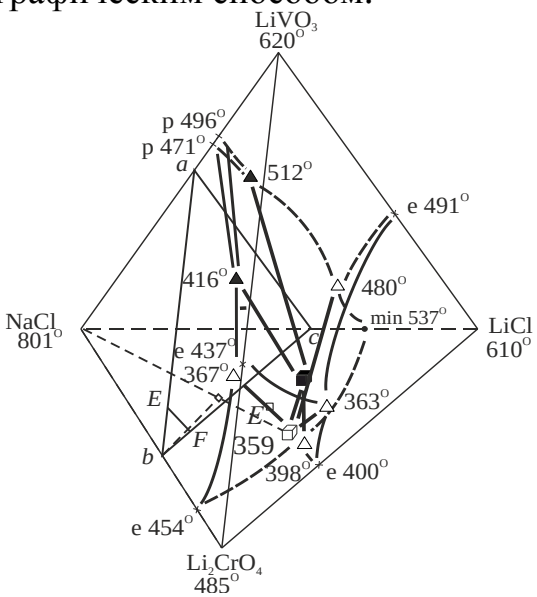


Рис. 1. Эскиз объемов кристаллизации стабильного тетраэдра LiCl-$LiVO_3$-Li_2CrO_4-NaCl.

Удельная энтальпия плавления образца эвтектического состава, определенная методом количественного ДТА [1], составила 214 кДж/кг.

Список литературы

[1] Гаркушин И.К., Мощенский Ю.В., Фролов Е.И., Егунов В.П. Термический анализ и калориметрия. Самара: Самар.гос. техн.ун-т, 2013 – 457 с.

Синтез и исследование сложных фосфатов $Zn_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$

Бутрина О.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: butrina.olga@gmail.com

Неорганические фосфаты каркасного строения структурного типа $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP) являются перспективной основой при разработке новых материалов различного назначения, обладающих высокой термической, химической, радиационной устойчивостью и регулируемым тепловым расширением. Для веществ NZP-структуры часто наблюдается широкий изо- и гетеровалентный изоморфизм с образованием рядов твердых растворов.

Цель данной работы – синтез и исследование фазообразования сложных фосфатов в системе $Zn_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 2.0$).

Для получения фосфатов использовали твердофазный метод. Исходными реагентами служили $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, Fe_2O_3, ZrO_2, $NH_4H_2PO_4$.

Реакционные смеси нагревали и выдерживали последовательно при 250°C, 600°C, 700°C, 800°C в течение 24 часов на каждой стадии, а затем при 950°C, 1000°C, 1100°C в течение 48 часов. Поэтапный нагрев чередовали с диспергированием. Финальные температуры отжига образцов составили 950–1100°C в зависимости от их химического состава.

Полученные образцы охарактеризованы методом рентгенографии (Shimadzu XRD-6000). Результаты исследования свидетельствуют об образовании в $Zn_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ системе монофазных фосфатов NZP-строения в интервале составов $0 \le x \le 0.4$ (рис.1). Верхние пределы их термической стабильности были не ниже 950ºC.

По проиндицированным рентгенограммам рассчитаны кристаллографические характеристики данных фосфатов. Монотонное изменение параметров ячеек, синтезированных образцов, подтверждает образование в изученной системе ограниченных твердых растворов.

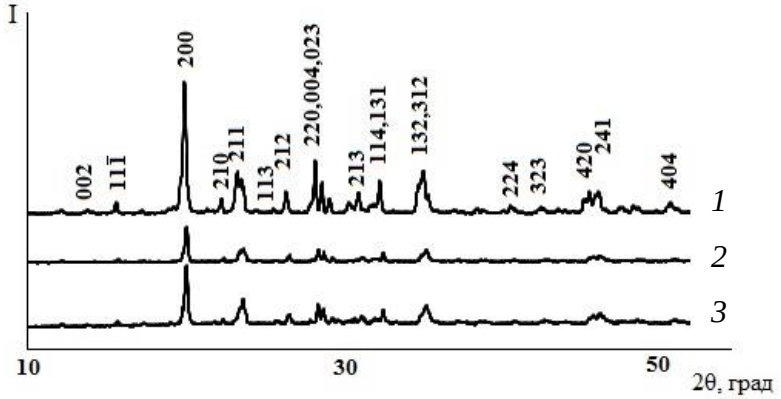


Рис. 1. Рентгенограммы фосфатов $Zn_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$: x = 0(1), 0.3(2), 0.4(3).

Синтез порошков фосфорсодержащих поллуцитоподобных соединений и получение керамики для иммобилизации отходов радиохимических производств

Васильева А.А., Трошин А.Н.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: mego_chups@list.ru

Одной из главных проблем атомной энергетики является разработка материалов для безопасного обращения с отходами ядерного топливного цикла и облученным ядерным топливом. При этом важным является также совершенствование способов получения и исследования таких материалов.

В рамках этих проблем инновационной задачей современной неорганической химии и материаловедения является разработка новых материалов с высокими характеристиками термической, химической, радиационной устойчивости. Управление составом и, соответственно, свойствами открывает широкие возможности реализации таких материалов в перспективных технологиях иммобилизации РАО.

Для решения проблемы с цезием развитие получают силикатные и фосфатные формы его отверждения, которые представляют соединения со структурой природного минерала поллуцита (аналог $CsAlSi_2O_6$, где содержится до 43 масс. % Cs). Выбор в качестве химических форм изоляции цезия от биосферы силикатных и фосфатных систем не случаен. Именно силикатные и, во вторую очередь, фосфатные минералы являются наиболее представительными в породах земной коры. Научные основы такого выбора базируются на знаниях об особенностях их строения, о кристаллохимии цезия и на кристаллохимических принципах формирования фаз заданного строения, в т.ч. с последующей адаптацией их к реальным составам радиоактивных отходов.

Интерес представляют фосфорсодержащие соединения со структурой поллуцита, т.к. при переработке отходов ядерных производств фосфатные группы уже могут в них присутствовать.

В настоящей работе синтезировали порошки фосфорсодержащих поллуцитоподобных оксидов ряда $A_xCs_{(1-x)}[MgR_{0.5}P_{1.5}O_6]$, где A = Na, K, Rb; R = B, Al, Fe; $0 \leq x \leq 1$ золь-гель методом и оптимизировали условия их получения. Методом ДСК установили температуры фазообразования, а РФА – кристаллизацию фаз в кубической сингонии с пр.гр. $I4_132$ и нашли границы изоморфного замещения. Охарактеризованы микроструктуры.

Методом высокоскоростного электроимпульсного спекания (SPS) из порошков получили образцы керамики и ее охарактеризовали. Достигнутые относительные плотности имели значения 98–99 %. Провели гидролитические испытания полученных керамик.

Структура и магнитные свойства гидридов и нитридов сплавов системы Sm-Fe-Al

Веселова С.В.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: sv_veselova@mail.ru

В последние десятилетия интерес для исследования представляют интерметаллические соединения Sm_2Fe_{17}, которые являются перспективными магнитотвердыми материалами для создания энергоемких постоянных магнитов. Однако, несмотря на высокие значения магнитного момента благодаря высокому содержанию железа, они обладают при комнатной температуре плоскостной магнитной анизотропией и довольно низкими значениями температуры Кюри, вследствие чего не могут напрямую использоваться в этих целях. Введение различных атомов внедрения/замещения в кристаллическую решетку Sm_2Fe_{17} приводит к существенной модификации магнитных свойств данного соединения. Так, внедрение атомов азота, а также замещение железа более крупными немагнитными атомами способствуют переориентации оси легкого намагничивания из базисной плоскости к оси *c*, увеличению объема элементарной ячейки и росту значений температуры Кюри. Целью данной работы является изучение структуры и магнитных свойств гидридов и нитридов сплавов Sm-Fe-Al.

Исходные сплавы были получены сплавлением шихты из исходных компонентов высокой степени чистоты (Sm – 99,95 %, Fe, Al – 99,99 %) индукционным методом в атмосфере аргона. Для компенсации частичной потери легколетучего самария вводился избыток этого элемента в количестве 5 %. Сплавы подвергались гомогенизирующему отжигу в вакуумированных кварцевых ампулах при 1000 °С в течение 72 часов. Для определения фазового состава и параметров кристаллической решетки проводился рентгеноструктурный анализ исходных образцов, их гидридов и нитридов на дифрактометре ДРОН-4-07 в CoK_α-излучении при напряжении 40 кВ и токе 30 мА. Установлено, синтезированные соединения кристаллизуются в структурном типе Th_2Zn_{17} (пр. гр. $R\bar{3}m$). Полученные образцы до и после отжига исследовались на сканирующем электронном микроскопе «LEO EVO–50 XVP» («Karl Zeiss») с приставкой для энергодисперсионного анализа «INCA energy 450» («Oxford Instruments») при ускоряющем напряжении 15 кВ. Синтез гидридов и нитридов на основе сплавов Sm-Fe-Al осуществлялся на установке гидрирования/азотирования при давлении до 40 атм в условиях нагрева - до 200 и 500 °С соответственно. Реакция абсорбции азота исходным образцом осуществлялась после предварительного цикла гидрирование-дегидрирование.

Содержание водорода и азота в синтезированных образцах рассчитывалось по модифицированному уравнению Ван-дер-Ваальса. Магнитные измерения гистерезисных свойств синтезированных материалов выполнялись в вибромагнитометре Model VSM-250 в полях до 20 000 Э при комнатной температуре.

Автор выражает благодарность научному руководителю профессору, д.х.н. Вербецкому В.Н.

Формирование кристаллических фаз в системе $TeO_2 – WO_3 – La_2O_3$

Гаврин С.А., Горяев В.М., Сибиркин А.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: sa-gavrin@yandex.ru

Лантансодержащие теллуритно-вольфраматные стекла являются перспективным материалом для волоконной оптики. Компонентами шихты для синтеза таких стекол могут служить не только двойные оксиды, но и сложные оксиды теллура (IV), вольфрама (VI) и лантана. Ожидается, что эти соединения будут обладать более низкими температурами плавления по сравнению с бинарными оксидами WO_3 и La_2O_3. Применение сложных оксидов в составе исходной шихты призвано снизить температуру и продолжительность гомогенизирующего плавления шихты и получить стекла с более высоким содержанием редкоземельного элемента. Целью работы является исследование процессов образования фаз сложных оксидов в системе $TeO_2 – WO_3 – La_2O_3$.

Образцы для исследования фазового состава были приготовлены из точных навесок ортотеллуровой кислоты, кристаллогидратов паравольфрамата аммония и нитрата лантана, обеспечивающих заданное молярное соотношение атомов теллура, вольфрама и лантана в системе. Термической обработкой этих смесей в интервале температур $400 - 700$ °C получены кристаллические материалы, фазовый состав которых подтвержден регистрацией рентгеновских дифрактограмм.

В изучаемой системе обнаружено образование кристаллических фаз тройных и четверных сложных оксидов. Найдены их составы и условия образования. Полученные кристаллические образцы являются перспективными компонентами исходной шихты для получения лантансодержащих теллуритно-вольфраматных стекол.

Синтез и исследование фазообразования сложных фосфатов, содержащих элементы в степени окисления +2 и +3

Глухова И.О., Абросимова С.М.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

Фосфаты структурного типа коснарита $KZr_2(PO_4)_3$ привлекают интерес исследователей в связи с поиском новых соединений и разработкой на их основе материалов с различным целевым назначением. Они проявляют ряд интересных с промышленной точки зрения свойств: химическая и радиационная устойчивость, высокая тепловая стойкость и проявление каталитических свойств в реакциях дегидратации, дегидрирования и конверсии до водорода алифатических спиртов. Структуру коснарита можно представить как систему фрагментов, состоящих из соединенных вершинами 2-х октаэдров LO_6 и 3-х тетраэдров TO_4. Внутри структуры прослеживается система каналов из полостей. Структурные особенности рассматриваемых фосфатов позволяют направленно изменять их физико-химические свойства в зависимости от химического состава твердых растворов.

В настоящей работе изучены синтез и фазообразование сложных фосфатов общей формулы $A^{II}_{0.5(1+x)}M^{III}_{x}Ti_{2-x}(PO_4)_3$, где A^{II} – Mn, Zn, Co, Ni, Cu; M^{III} – Al, Fe; $0 \leq x \leq 2.0$.

Для синтеза соединений использовались 2 метода – осадительный и метод Печини (с применением органических реагентов). Конечные температуры отжига составили 650 – 950°C в зависимости от состава фосфата и методики получения.

Полученные соединения исследованы методами рентгенографии на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuKα-излучение) и ИК-спектроскопии на спектрофотометре FTIR-8400S, которые показали образование фаз структурного типа коснарита. Элементный состав однофазных образцов проведен методом электронного микрозондового анализа на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7600F.

Исследование фазообразования выявило сложный характер взаимодействия исходных веществ. Во всех системах сложных фосфатов наблюдалось образование ограниченных твердых растворов структурного типа коснарита. Концентрационные пределы гомогенности зависели в первую очередь от соотношения размеров катионов в полостях и каркасе структуры. Рентгенограммы однофазных образцов проиндицированы в пр. гр. $R\bar{3}c$ и $R\bar{3}$. ИК-спектры твердых растворов были типичны для ортофосфатов структурного типа коснарита. Результаты исследования фазообразования подтверждены данными структурного исследования представителей фосфатов методом Ритвельда. Показано, что катионы в степени окисления +2 предпочтительно занимают полости структуры, а катионы в степени окисления +3 (совместно с титаном) формируют ее каркас.

Синтез и структурное исследование двойных фосфатов $M_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ (M – Mn, Co, Ni, Cu, Zn)

Глухова И.О.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

Каркасные фосфаты структурного типа коснарита $KZr_2(PO_4)_3$ обладают рядом интересных с практической точки зрения свойств – высокой химической и радиационной стойкостью, малыми коэффициентами теплового расширения, способностью к ионной проводимости за счет системы каналов в структуре фосфатов, а также каталитической активностью в реакциях конверсии спиртов. Структуру коснарита можно представить как трехмерный каркас, который образуют фонарики из 2 октаэдров (LO_6) и 3 тетраэдров (TO_4), соединенных вершинами. В полостях M1 (КЧ = 6) и M2 (КЧ = 8) располагаются катионы-компенсаторы заряда. Среди двойных фосфатов с атомами титана в каркасе хорошо изученными являются соединения с щелочноземельными металлами с общей формулой $M^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$, где M^{II} – щелочноземельный металл в степени окисления +2.

В настоящей работе исследовано фазообразование и структура двойных фосфатов, содержащих d-переходные металлы и титан, с общей формулой $M^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$, где M^{II} - Mn, Co, Ni, Cu, Zn.

Фосфаты синтезированы золь-гель методом и методом Печини. Финальные температуры отжига составили от 750°C до 950°C в зависимости от состава фосфата и методики получения. Синтезированные соединения исследованы методами рентгенографии на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuKα-излучение) и ИК-спектроскопии на спектрофотометре FTIR-8400S, которые показали образование фаз структурного типа коснарита. Состав и однородность полученных образцов подтвердил микрозондовый анализ, который был проведен на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7600F с термополевой электронной пушкой (катод Шоттки).

Для выяснения особенностей распределения катионов в структурных позициях проведено рентгеноструктурное исследование синтезированных впервые фосфатов $M_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ (M –Ni, Zn) методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии. Сопоставление полученных результатов с литературными данными показывает, что фосфаты с M = Mn, Ni и Cu кристаллизуются в пр. гр. $R\bar{3}$, а с M = Co и Zn – в пр. гр. $R\bar{3}c$. В пр. гр. $R\bar{3}c$ присутствует лишь один тип шестикоординированных полостей, расположенных внутри колонок каркасобразующих полиэдров. В структуре $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ эти полости наполовину заняты статистически распределяющимися ионами Zn^{2+}. В пр. гр. $R\bar{3}$ ($Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$) происходит расщепление полостей внутри колонок полиэдров на два типа, один из которых заселен ионами Ni^{2+}. Как показало уточнение заселенностей катионов M^{2+},

восьмикоординированные полости структуры коснарита в обоих соединениях остаются вакантными. Каркасные октаэдрически координированные позиции в обоих случаях заселены катионами титана.

Итак, в работе синтезированы двойные фосфаты $M^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$, где M^{II} - Mn, Co, Ni, Cu, Zn, принадлежащие к структурному типу коснарита. Образцы исследованы методами рентгенографии, ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и микрозондового анализа. Проведено уточнение кристаллических структур фосфатов никеля-титана и цинка-титана методом Ритвельда. Различное распределение катионов в структурах близких по составу соединений можно объяснить более высокими температурами синтеза кобальт- и цинксодержащих фосфатов, приводящих к разупорядочению катионов в полостях структуры в ходе кристаллизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты № 15-03-00716, 16-33-00888.

Сравнительная характеристика кремния и германия и их соединений

Глявина А.М.[1], Трошин О.Ю.[2]
[1] *Школа юного исследователя Института прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского Нижний Новгород, Россия*
E-mail: annaglyavina@gmail.com

Целью работы является изучение свойств простых веществ кремния (Si) и германия (Ge) и ряда соединений этих химических элементов. В работе приведены литературный обзор по свойствам простых веществ кремния и германия, ряду соединений кремния и германия, а также сравнительная характеристика кремния и германия и их соединений.

Соединения кремния – кварц и силикаты, являются самыми распространенными веществами в природе, что обуславливает широкое применение кремния и его соединений в различных областях: металлургии (сплавы с металлами), фотонике (солнечные батареи) и полупроводниковой технике (транзисторы, термисторы, тиристоры и т.д.). Минералы кремния (глина, полевые шпаты, слюда, тальк и т. д.) являются незаменимыми в стекольной, цементной, керамической, электротехнической и многих других отраслях промышленности. В отличие от кремния, германий является очень редким и рассеянным (очень мало минералов, где он «сконцентрирован» природой) и широкого применения не находит.

Кремний и германий с низким содержанием примесей являются основными материалами для изготовления полупроводниковых устройств: из них около 90 % – кремниевые; также кремний и германий прозрачны для ИК-излучения и применяются в тепловизионной технике. Особый интерес для

фундаментальной и прикладной науки представляют индивидуальные изотопы кремния и германия как новые материалы для создания квантового компьютера и физически обоснованного эталона килограмма, детекторов излучения, уточнения числа Авогадро и ряда других областей.

Практическая часть работы включает описание опытов по получению простых веществ кремния и германия, оксидов, кислород- и фторсодержащих кислот кремния и германия и их солей. В ходе выполнения опытной работы получены простые вещества кремний и германий в виде пленок по реакции термического разложения гидридов кремния (SiH_4) и германия (GeH_4); для GeH_4 наблюдали цепной характер разложения в объёме. Аморфный кремний получен из диоксида кремния магнийтермическим способом, в качестве побочного продукта образуется силицид магния.

Изучены некоторые свойства, проведены реакции гидролиза хлоридов кремния и германия. Растворением оксидов кремния и германия в плавиковой кислоте получены растворы H_2SiF_6 и H_2GeF_6, из которых действием хлорида бария получены осадки $BaSiF_6$ и $BaGeF_6$ с количественным выходом. Данные соединения являются удобными для получения и применения фторидов кремния и германия in situ; также перспективным представляется разработка методики твердофазного синтеза летучих гидридов кремния и германия по реакции указанных фторсиликатов с гидрирующими агентами.

Композиционные материалы типа «cermet» на основе оксида $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ со структурой граната. Получение. Свойства

Головкина Л.С., Болдин М.С., Сахаров Н.В.
Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: golovkina_lyudmila@mail.ru

Перпективной концепцией обращения с долгоживущими компонентами РАО, в первую очередь, минор-актинидами (МА): изотопами америция, кюрия и нептуния, является трансмутация. Выбор инертных матриц с МА-топливом (ИТМ) обусловлен их теплопроводностью, температурой плавления, совместимостью с реакторным теплоносителем и радиационной стойкостью. Кроме того, немаловажен способ их получения: снижение температуры (для уменьшения летучести МА) и времени выдержки. Потенциальными ИТМ являются CeO_2, PuO_2, $LnPO_4$, $Y_3Al_5O_{12}$ и др.

Одним из основных недостатков подобных материалов является их низкая теплопроводность. Это может приводить к неравномерному нагреву топливной таблетки и, как следствие, к ее механическому повреждению и снижению степени выгорания топлива. Решением данной проблемы может стать ввод дополнительных компонентов, например, металлов.

В настоящей работе предстояло выполнить исследования, направленные на повышение теплопроводности керамики.

Для реализации выбранных подходов использовали кристаллический материал на основе природного минерала граната.

Используемые подходы базировались на принципах формирования композиционного материала, один из составляющих которого обладает высокой теплопроводностью (металлы, оксиды, нитриды, карбиды металлов). В настоящей работе в качестве теплопроводящего компонента использовали вольфрам и молибден.

Объектом настоящего исследования является система $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ – Mo, W (0, 10, 20 масс.%). Методы исследования включают: РФА (Shimadzu LabX XRD-6000), ДСК (Setaram LABSYS DSC 1600), РЭМ (JEOL JSM-6495 с рентгеновским микроанализатором Oxford Instruments INCA-350). Порошок оксида $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$, полученный методом соосаждения, помещали в растворы солей никеля, молибдена, вольфрама и магния. Полученную суспензию высушивали до полного удаления воды и нагревали в H_2-атмосфере. Керамику на основе данных соединений получали методом Spark Plasma Sintering на установке Dr. Sinter Model-625 (T = 1400 °C, время спекания не превышало 10 мин). В ходе исследования изучили микроструктуру керамик, их механические свойства.

Работа выполнена в рамках проекта 16-13-10464 "Перспективные керамические материалы с улучшенными и регулируемыми служебными характеристиками: разработка, синтез, изучение", 2016-2018 гг.

Область стеклообразования системы $TeO_2 - MoO_3 - Pr_2O_3$

Горяев В.М., Сибиркин А.А., Гаврин С.А., Назмутдинов М.Д., Панова А.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: wwwxumuk@mail.ru

Интерес к празеодимсодержащим теллуритно-молибдатным стеклам связан с возможностью их применения в магнитооптике. Изготовление компактных магнитооптических устройств требует использования веществ с высокими значениями постоянной Верде. Это может быть достигнуто введением в стекло значительных количеств оксида празеодима [1]. Возможность получения таких стекол определяется границами области стеклования тройной системы $TeO_2 - MoO_3 - Pr_2O_3$, положение которых к настоящему времени не установлено. Целью работы является определение границ области стеклования данной системы.

Образцы празеодимсодержащих теллуритно-молибдатных стекол получены плавлением шихты, содержащей бинарные оксиды TeO_2, MoO_3 и Pr_6O_{11}, при температурах 800 − 1000 °C. Расплавы охлаждались в

металлических разборных формах, разогретых до 300 − 400 °C. Образование стекла обнаруживали визуально и подтверждали регистрацией рентгеновских дифрактограмм.

Найдены границы области стеклования тройной системы $TeO_2 - MoO_3 - Pr_2O_3$. Показана возможность получения стекол, содержащих до 31% (мол.) $PrO_{1.5}$. Для отдельных составов установлена природа кристаллических фаз, образующихся при охлаждении расплавов. Показано, что добавление оксида празеодима к бинарной теллуритно-молибдатной системе позволяет получить устойчивые стекла, в составе которых можно варьировать содержание оксида редкоземельного элемента в широких пределах. Стекла с высоким содержанием оксида празеодима являются перспективным материалом для изготовления компактных магнитооптических фильтров.

Список литературы

[1] Borelli N.F. Faraday Rotation in Glasses // The Journal of Chemical Physics. – 1964. – V. 41, No, 11. – P. 3289 – 3293.

Получение тетрахлорида кремния-28 по реакции тетрафторида кремния-28 и трихлорида алюминия

Гребеньков К.С.[1], Трошин О.Ю.[1], Буланов А.Д.[1,2]
Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского;
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН;
Нижний Новгород
E-mail: constantin.grebenckov@yandex.ru

Изотопнообогащенный тетрахлорид кремния ($^{28}SiCl_4$,$^{29}SiCl_4$, $^{30}SiCl_4$) является перспективным материалом для получения кварцевого стекла с измененным изотопным составом. Согласно литературным расчетным данным, кварцевые световоды с измененным изотопным составом обладают лучшими оптическими свойствами по сравнению со световодами на основе природного кремния.

Для разделения изотопов кремния используют его тетрафторид ввиду высокого значения давления пара этого вещества и моноизотопности природного фтора. Целью работы является разработка методики получения $^{28}SiCl_4$ из $^{28}SiF_4$, обеспечивающей высокий выход продукта, низкое содержание примесей и отсутствие изотопного разбавления кремния.

Опыты по изучению влияния внешних факторов (начального давления $^{28}SiF_4$, температуры и соотношения реагентов) на степень превращения $^{28}SiF_4$ проводили в статических условиях с использованием $AlCl_3$ в качестве хлорирующего агента при температуре 200-400°C, начальном давлении $^{28}SiF_4$ 1-12 абс. атм. и стехиометрическом соотношении $^{28}SiF_4/AlCl_3 = 1:1 \div 1:10$.

Установлено, что оптимальными условиями синтеза являются: температура 350°С, начальное давление $^{28}SiF_4$ 12 абс. атм. и мольное соотношение $^{28}SiF_4/AlCl_3$=1:2; практический выход $^{28}SiCl_4$ составляет 92±2%.

Очистку полученного $^{28}SiCl_4$ проводили на ректификационной колонне с нижним кубом. Определение примесного состава $^{28}SiCl_4$ и изотопного состава кремния проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (лаборатория ФМИ ИХВВ им. Г.Г. Девятых РАН). По данным анализа содержание примесей As, Al, Be, Ca, Cd, Cr, Fe, K, Mg, Na, Ni, Sn, Sr, Zn Ba, Co, Cs, Cu, Li, Mn, Pb, Te, Tl, U, V составляет 10^{-8}-10^{-4} масс. %. Изотопный состав кремния в $^{28}SiF_4$, синтезированном $^{28}SiCl_4$ и очищенном $^{28}SiCl_4$ приведен в табл. 1.

Таблица 1. Результаты определения изотопного состава кремния в составе тетрафторида и тетрахлорида кремния методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Вещество	^{28}Si, ат.%	^{29}Si, ат.%	^{30}Si, ат.%
$^{28}SiF_4$ (исходный)	99.8543±0.0185	0.1444±0.0185	0.0012±0.0004
$^{28}SiCl_4$ (синтез.)	99.8683±0.0188	0.1288±0.0182	0.0029±0.0008
$^{28}SiCl_4$(дистил.)	99.8505±0.0148	0.1458±0.0148	0.0037±0.0007

Из табл. 1 видно, что изотопного разбавления кремния на стадиях синтеза и очистки в пределах погрешности анализа не наблюдается.

Высоко- и низкотемпературные рентгеновские исследования $ZnLiNbO_4$

Демидов Д.Н., Князев А.В., Князева С.С.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: iq-aloe@mail.ru

Шпинели – группа двойных оксидов с общей кристаллохимической формулой $A^{[4]}B_2^{[6]}O_4^{[4]}$. Подавляющая масса шпинелей кристаллизуется в кубической сингонии, однако в ряде случаев вследствие различного рода искажений структура становится псевдокубической, чаще всего тетрагональной с параметрами ячейки $a \approx a_0/\sqrt{2}$, $c \approx a_0$.

Исследуемое в данной работе соединение $Zn[LiNb]O_4$ имеет структуру упорядоченной тетрагональной шпинели (пространственная группа – $P4_122$ или энантиоморфная $P4_322$) с ионами Nb и Li в октаэдрическом окружении и ионами Zn в тетраэдрическом. Результаты монокристального рентгеноструктурного исследования [1] показали отсутствие разупорядочивания между Li и Zn.

Октаэдры NbO_6 с общими ребрами формируют винтовые (4_1) стержни с осями, параллельными оси с. Общие ребра имеют меньшую длину и центральный угол. Винтовые стержни $(NbO_4)_n$ сшиваются в трехмерную структуру тетраэдрами ZnO_4.

$ZnLiNbO_4$ имеет низкую диэлектрическую проницаемость, низкую температуру спекания и химическую совместимость с Ag при этой температуре, что делает его перспективным материалом для получения низкотемпературной совместно обжигаемой керамики (LTCC) для производства многослойных печатных плат [2].

В данной работе методом Ритвельда была уточнена структура $ZnLiNbO_4$ при температурах -100°C, 0°C, 100°C, 200°C. Установлена линейная зависимость параметров элементарной ячейки от температуры. При этом с повышением температуры отношение c/a слабо возрастает и приближается к $\sqrt{2}$, т.е. структура $ZnLiNbO_4$ становится ближе к кубической, что характерно для тетрагональных шпинелей [3]. Полученные значения относительных координат атомов колеблются в незначительных пределах. Это свидетельствует о том, что исследуемое соединение расширяется с увеличением температуры без значительных деформаций, что согласуется с данными о параметрах элементарной ячейки.

Список литературы

[1] M. Ferriol, S. Lecocq // European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry. 1998. V. 35. pp. 707-714.
[2] L.X. Pang, D. Zhou // Materials Letters. 2010. V. 64. pp. 2413–2415.
[3] Князева С.С. Строение и физико-химические свойства сложных оксидов со структурой шпинели: диссертация кандидата химических наук. ННГУ им. Н.И.Лобачевского, Н. Новгород, 2016.

Синтез сульфат-фосфатов со структурой минералов коснарита и эвлитина

Дмитриенко А.С., Боков А.И.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: Admitriyenko@outlook.com

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к сульфат-фосфатам, поскольку некоторые из них обладают высокими температурами плавления и разложения, низким тепловым расширением.

Известно, что значительная разность в температурах получения (температуры синтеза фосфатов > 800ºС) и термической устойчивости (многие сульфаты термически неустойчивы > 750ºС) приводят к сложностям синтеза сульфат-фосфатов. Главная проблема заключается в частичной потере серы в процессе синтеза (в виде SO_3), что не позволяет получить желаемый сульфат-фосфат из-за нарушения стехиометрии образца. Потерю серы в процессе синтеза можно предотвратить, связав серу в промежуточный прекурсор с высокой температурой разложения.

Принцип химического, структурного и фазового усложнения использован нами при направленном синтезе смешанных сульфат-фосфатов. Он основан на

кристаллохимическом моделировании их состава при условии, что в процессе синтеза не образуются промежуточные термически нестойкие соединения серы, что позволяет удержать ее в реакционной зоне. Цель работы – показать возможности предложенного метода синтеза сульфат-фосфатов, реализация которого позволяет избежать потери серы при температурах вплоть до 1250°C.

Действенность метода была подтверждена на примере получения сульфат-фосфатов $Pb_{2/3}FeZr(PO_4)_{7/3}(SO_4)_{2/3}$ и $NaFeZr(PO_4)_2SO_4$ со структурой минерала коснарита (рис. 1) и $Sr_xBa_{4-x}(PO_4)_2SO_4$ ($x = 0 \div 4$) со структурой эвлитина (рис. 2). Содержание серы в образцах подтверждено методом электроннозондовой микроскопии.

Сульфат-фосфаты охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (рентгеновский порошковый дифрактометр Shimadzu Lab XRD-6000) и микрозондового анализа (сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-7600F с термополевой пушкой, оснащенный системой рентгеноспектрального анализа EDX – энергодисперсионный спектрометр OXFORD X-Max 80 (Premium) с полупроводниковым кремний-дрейфовым детектором с безазотным охлаждением). Структура соединения $Pb_{2/3}FeZr(PO_4)_{7/3}(SO_4)_{2/3}$ уточнена методом Ритвельда (рис. 3).

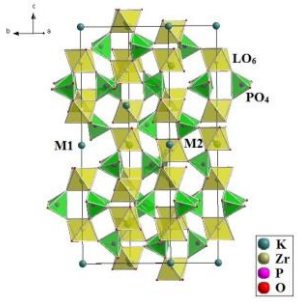


Рис. 1. Фрагмент структуры коснарита

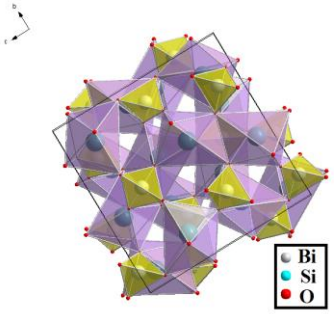


Рис. 2. Фрагмент стуктуры эвлитина

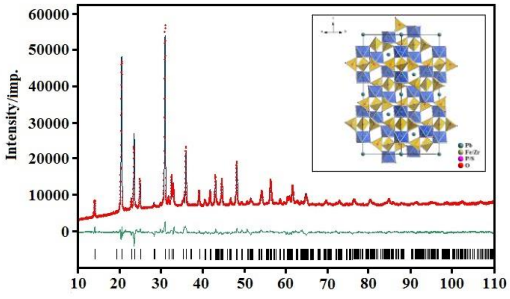


Рис. 3. Рентгенограмма $Pb_{2/3}FeZr(PO_4)_{7/3}(SO_4)_{2/3}$

Антифрикционные и антикоррозионные покрытия на основе дисульфида молибдена и графита

Дручек С.В.[1], Мустафина А.А.[2]

[1]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

[2]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

Свойства: Цвет - Серо-черный; Антифрикционные добавки (наполнители) - Твердые смазочные материалы: дисульфид молибдена - 19%, графит - 4,9%; Прочие составляющие - Неорганический связующий агент (титанат), растворители; Содержание нелетучего остатка, % - 29; Диапазон рабочих температур, °C - от -180 до +450; Плотность при 20 °C, г/см^3 - 1,07;

Температура вспышки, °С – 23; Срок годности при хранении, лет – 2; Критическая нагрузка (метод Falex) для поверхности без предварительной обработки / после фосфатирования / после пескоструйной обработки, кН - 4,5/12,5/6,8; Срок службы (испытание на машине LFW-1 при вращательном движении до коэффициента трения f=0,1 при нагрузке N=2860 Н, частоте вращения n=72 об/мин, скорости скольжения v=7,9 м/мин) для поверхности без предварительной обработки, тыс. оборотов - 212/146/306; Срок службы (испытание на машине LFW-1 при возвратно-поступательном движении до коэффициента трения f=0,08 при нагрузке N=900 Н, частоте w=89,5 циклов/мин) для поверхности без предварительной обработки, тыс. циклов - 178/400/362; Коэффициент трения для посадки с натягом - 0,075; Условия отверждения (выдержка/температура), мин/°С - 5/23

Проблемы, решаемые материалом и его преимущества: снижается риск заедания и схватывания возникающего при сухом трении металлов, налипание пыли на смазываемые поверхности, это свойство обусловлено отсутствием жидких и пластичных смазочных материалов в составе, вымывание смазочного материала, невозможность применения жидких или пластинчатых смазок, прерывистое движение, фреттинг-коррозия она возникает вследствие непрерывного разрушения защитной оксидной плёнки в точках подвижного контакта, проникновение пыли в закрытый смазанный узел и абразивное изнашивание, разрушение смазочного материала под действием химически агрессивных сред, исключение составляют концентрированные кислоты

Недостатки покрытия: нестойкое в концентрированных кислотах, отсутствие диффузии в металл.

Процесс нанесения антифрикционного покрытия в аэрозольной упаковке на поясок не требует процесса сушки в печи. Сушка проходит при комнатной температуре 23°С в течении 90 минут. Покрытие является ремонтопригодным.

Получение высокочистого калия дигидрофосфата с применением неорганических коллекторов

Жарова А.А.[1,2], Комендо И.Ю.[2]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
[2]*ФГУП «ИРЕА», Москва, Россия*
E-mail: a.zharova.muctr@gmail.com

Монокристаллы калия дигидрофосфата (KDP) широко применяются в лазерной технике для производства электрооптических затворов и умножителей частоты лазерного излучения [1] и в качестве сцинтилляторных материалов для детектирования быстрых нейтронов, где используются легированные церием и таллием монокристаллы [2]. Современная технология скоростного

выращивания монокристаллов предполагает использование сырья с содержанием 3d-металлов, не превышающим 10^{-5} % масс. по каждому из металлов. Одними из наиболее пагубно влияющих на скорость роста и морфологию кристаллов являются такие металлы как Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{4+} [3].

В настоящее время в РФ не существует технологии получения высокочистого калия дигидрофосфата, пригодного для процессов скоростного роста монокристаллов. Данные обстоятельства указывают на необходимость проведения исследований по получению высокочистого KDP для последующей промышленной реализации на базе отечественного производителя.

Нами был выбран коллекторный метод очистки, так как он является эффективным и технологически простым способом получения веществ высокой чистоты.

В работе очистка проводилась методом соосаждения ионов примесей на неорганических коллекторах.

Для исследования процессов очистки KDP применялись следующие коллекторы:

1) Коллектор на основе циркония (гидратированный оксид циркония, фосфат циркония), т. к. по данным [4] он является эффективным соосадителем для ионов Fe^{3+}.

2) Коллектор на основе гидратированного диоксида марганца слоистой структуры, который известен как сорбент для некоторых s- и d-элементов [5].

3) Коллектор на основе соединений алюминия (гидратированный оксид алюминия, фосфат алюминия), т. к. он является хорошим соосадителем для ионов Fe^{3+} [6].

4) Коллектор макрокомпонента – KDP. По данным [7] примеси Fe, Cr, Al, Ti имеют эффективный коэффициент распределения значительно больший 1.

5) Коллектор на основе соединений кальция (фосфат кальция). Фосфат кальция является крайне малорастворимым соединением [8] и при его осаждении возможно соосаждение микропримесей по механизму изоморфного замещения.

Прикладные исследования выполнены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.625.21.0039 от 03 октября 2016 года. (Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI62516X0039).

Список литературы

[1] Андреев Н., Бабин А., Бредихин В., Ершов В. // Фотоника. 2007. Т. 5. С. 34-37.

[2] Воронов А.П., Бабенко Г.Н., Пузиков В.М., Рошаль А.Д. // Кристаллография. 2008. Т. 35. С. 747-751.

[3] Eremina T.A., Kuznetsov V.A., Eremin N.N. // Crystallography Reports. 2002. Vol. 47. pp. 76-85.

[4] Курмангужина Л.К., Маров И.Н., Евтикова Г.А., Факеев А.А. // Журнал неорганической химии. 1992. Т. 37. № 5. С. 1011-1014.

[5] Новиков Г.В., Куликова Л.Н., Богданова О.Ю., Сычкова Г.И., Дара О.М. // Журнал неорганической химии. 2005. Т. 50. № 12. С. 1972-1980.

[6] Курмангужина Л.К., Маров И.Н., Евтикова Г.А., Факеев А.А., Князева А.Н. // Журнал неорганической химии. 1982. Т. 27. № 6. С. 1490-1493.

[7] Ефремова Е.П., Сухановская А.И., Кузнецов В.А. // Неорганические Материалы. 2004. Т. 40. № 6. С. 730-734.

[8] Справочник химика. под ред. Никольского Б.П. 1971. Т. II. С.Пб.: "Химия". 1168 С.

Получение халькогенидных стекол и волоконных световодов для FEWS спектрометрии

Зернова Н.С., Вельмужов А.П.
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых Российской академии наук, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина 49, 603950
e-mail: zenaa007@cloud.com

Активно развивающимся направлением спектрального анализа веществ является волоконная ИК спектроскопия затухающих волн (Fiber Evanescent Wave Spectroscopy (FEWS)) [1]. Метод заключается в использовании оптического волокна в качестве сенсора, который помещают в анализируемую среду. При прохождении электромагнитного излучения по световоду часть излучения распространяется вдоль поверхности раздела «световод – среда». Это излучение может частично поглощаться веществами, находящимися в анализируемой пробе, что приводит к нарушению принципа полного внутреннего отражения и появлению полос селективного поглощения в ИК спектре световода. Спектральное положение и интенсивность этих полос позволяют определить качественный и количественный состав пробы. К настоящему времени показана перспективность метода FEWS для анализа органических жидкостей (нефть и продукты ее переработки), наркотических веществ, газов, биологических тканей и т.д.

Перспективными материалами для изготовления волоконно-оптических сенсоров являются халькогенидные стекла на основе селенидов и теллуридов мышьяка и германия [2]. Эти стекла прозрачны в ближнем и среднем ИК-диапазоне (2–18 мкм) и обладают высокими значениями показателя преломления (2.5–3.2). Недостатком стекол систем Ge – Se и Ge – Te является склонность к кристаллизации большинства составов. Для повышения стеклообразующей способности этих стекол в их состав вводят третий компонент, затрудняющий кристаллизацию. В настоящей работе были

исследованы оптические, термические свойства и кристаллизационная устойчивость стекол системы Ge – Se – I. Разработаны новые подходы к получению этих стекол с низким содержанием оптически-активных примесей. Были вытянуты волоконные световоды, которые использовали в качестве оптических сенсоров для анализа органических веществ и их водных растворов. Исследованы свойства стекол системы Ge – Se – Te и определены составы, наиболее подходящие для изготовления оптического волокна.

Список литературы

[1] Adam J-L., Zhang X. Chalcogenide glasses. Preparation, properties and applications // Woodhead Publishing. 2014. P. 381–410.
[2] Cui S., Chahal R. // Journal Molecules. 2013. V. 18. P. 5373-5388.

Координационные соединения никеля с амидами кислот

Ибрагимова М.Р.
Институт общей и неорганической химии, Ташкент, Узбекистан
e-mail: mavluda@gmail.com

В настоящее время одним из перспективных направлений неорганической химии является синтез и исследование свойств комплексных соединений переходных металлов с органическими азотсодержащими лигандами, проявляющие разные виды биологической активности. Молекулы ацетамида, карбамида, тиокарбамида, никотинамида и анион никотиновой кислоты являются представителями биоорганических соединений. Они участвуют во многих биологических процессах. С переходом в координированное состояние указанные вещества значительно повышают биологическую активность.

Для синтеза диамидных координационных соединений в качестве комплексообразователя использовали никотинат никеля (II) $Ni(NC_5H_4COO)_2 \cdot 4H_2O$, а в качестве лигандов использовали CH_3CONH_2 (АА), $CO(NH_2)_2$ (К), $CS(NH_2)_2$ (ТК) и $NC_4H_5CONH_2$ (АНК). Синтез проводили механохимическим способом, растиранием смеси никотинат никеля:амид1:амид2 в мольном соотношении 1:2:2 в течение 30 минут при комнатной температуре в шаровой мельнице с рабочими телами 2-5 (объем мельницы 1,0 л).

Количество металла в синтезированных соединениях определяли комплексонометрическим методом. Азот определяли микрометодом Дюма, углерод, сера, водород сжиганием в токе кислода. Для установления индивидуальности синтезированных соединений снимали рентгенограммы на установке ДРОН-2,0 с Cu-антикатодом.

ИК-спектры поглощения записывали в области 400-4000 $см^{-1}$ на спектрометре AVATAP-360 фирмы “Nicolet”. Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) регистрированы на приборе SPECORD M-40. Спектр диффузного

отражения строился путем деления измеренного спектра отражения на спектр галогенной лампы, полученный прямым освещением щели монохроматора. Термический анализ проводили на дериватографе системы F.Paulik- J.Paulik-L.Erdey со скоростью 9 град.мин, и навеской 0,2 гр. при чувствительности гальванометров Т-900, ТГ-200, ДТА, ДТГ-1/10. Держателем служил платиновый тигель диаметром 10 мм без крышки.

Нами произведен квантовохимический расчет координационного соединения состава $Ni(Нк\text{-}Н)_2 \cdot 2ТА \cdot 2АНК \cdot H_2O$ полуэмпирическим методом РМ3 в пакете программ HyperChem с полной оптимизацией. На основании ИК-, ЭСДО- спектроскопии и дериватографического анализа установлено координация тиокарбамида через атом серы, а никотинамида через атом азота пиридинового кольца. Одна молекула воды в составе комплекса может находиться во внешней сфере или может быть связан с центральным атомом посредством водородной связи.

Определение содержания Mo (V) в стеклах системы $TeO_2 – MoO_3 – La_2O_3$ из оптических спектров поглощения

Козина А.А., Федотова И.Г., Карзанов В.В., Сибиркин А.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
Нижний Новгород, Россия
E-mail: anastasya.cozina2011@yandex.ru

В стеклах системы $TeO_2 – MoO_3 – La_2O_3$ с увеличением относительного содержания триоксида молибдена наблюдается снижение оптической прозрачности в видимой и ближней ИК областях спектра. Это связывают с частичным восстановлением оксида молибдена (VI) до соединений молибдена (V) в ходе синтеза стекла [2]. К настоящему времени присутствие Mo^{+5} в образцах качественно охарактеризовано спектроскопическими методами, но отсутствует количественная связь между интенсивностью составляющих полос поглощения и содержанием атомов Mo^{+5} в таких стеклах.

Целью работы является разработка методики определения содержания атомов Mo^{+5} в стеклах системы $TeO_2 – MoO_3 – La_2O_3$ из интенсивностей составляющих полос в спектрах поглощения.

Для нахождения удельных интегральных интенсивностей получены образцы стекол, содержание атомов Mo^{+5} в которых определялось методом электронного парамагнитного резонанса. Из спектров поглощения этих стекол, зарегистрированных на спектрометре Shimadzu UV – 3600, выделены составляющие полосы с максимумами поглощения при длинах волн 620, 700, 930 и 990 нм, характерные для атомов Mo^{+5} [1, 2]. Значения удельных интегральных интенсивностей каждой из этих полос найдены методом наименьших квадратов.

Значения удельных интегральных интенсивностей позволили рассчитать содержание Mo^{+5} в образцах стекол состава $(TeO_2)_{0.58}(MoO_3)_{0.29}(LaO_{1.5})_{0.13}$, полученных из шихты различной природы, а именно, из бинарных оксидов, из сложных оксидов, из смеси неорганических кислот и солей, разлагающихся при нагревании на титульные бинарные оксиды, из осадков, полученных действием аммиака на солянокислые растворы соединений теллура, молибдена и лантана. Наименьшим содержанием Mo^{+5}, равным 4 ppm (мол.), характеризуется образец, полученный из ортотеллуровой кислоты и кристаллогидратов гептамолибдата аммония и нитрата лантана. Таким образом, природа исходных соединений шихты влияет на содержание примеси Mo^{+5} в исследуемых стеклах.

Список литературы

[1] Sreedhar, B. Preparation and characterization of lithium fluorophosphates glass doped with MoO_3 / B. Sreedhar, M. Sairam, D.K. Chattopadhyay, K. Kojima // Materials Chemistry and Physics. – 2005. – V.92. – P. 492 – 498.

[2] Rajan, Jose. Optical properties of MoO_3 containing tellurite glasses / Rajan, Jose, Yusuke Arai, Yasutake Ohishi // Applied Physics Letters. – 2008. – V.93. – P 161901.

Получение и некоторые свойства ортосиликата тория

Комшина М.Е., Савушкин И.А., Лукоянов А.Ю.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: m.komshina@yandex.ru

В настоящее время существует большое разнообразие соединений в системе $M^{k}_{2/k}O$-ThO_2-SiO_2-H_2O. Торит и хуттонит являются двумя известными фазами соединения с формулой $ThSiO_4$. Низкотемпературная модификация α-$ThSiO_4$ является аналогом природного минерала торита (пр.гр. P4/amd, структурный тип циркона), которая при 1498 K переходит в высокотемпературную модификацию β-$ThSiO_4$ (хуттонит, пр.гр. $P2_1/c$, структурный тип монацита) [1]. Значительные различия в физико-химических свойствах, которые имеют данные модификации, объясняются особенностями кристаллического строения.

Методом гидротермального синтеза получена фаза α-$ThSiO_4$, синтетический аналог минерала торита, из которой высокотемпературным фазовым переходом синтезирован β-$ThSiO_4$, синтетический аналог минерала хуттонита. Методом высокотемпературной рентгенографии изучены температурные зависимости параметров элементарных ячеек и определены коэффициенты теплового расширения.

Для того, чтобы проанализировать характер воздействия температур на структуру ортосиликата тория, были рассчитаны коэффициенты теплового

расширения при достижении температур фазового перехода торит-хуттонит T = 1498 K и разрушения хуттонита T = 2248 K. При достижении T = 1498 K анизотропия теплового расширения в структуре торита достигает чрезвычайно большого значения, что приводит к перегруппировке анионного каркаса: разрушению слабых химических связей и образованию новых. После фазового перехода симметрия понижается и значительно уменьшается анизотропия теплового расширения. Возможно, это и есть причина фазового перехода.

В свою очередь, при температуре распада хуттонита T = 2248 K анизотропия значительно возрастает ($\Delta\alpha_a - \alpha_c = 12.0 \cdot 10^6$ K^{-1}), что является критическим для данной структуры и происходит разрушение с последующим образованием оксида тория и стекла.

Структура хуттонита имеет более плотную упаковку, чем у торита, и характеризуется более низкими показателями анизотропии во всем изученном нами температурном интервале. В совокупности данные свойства объясняют повышенную устойчивость хуттонита при воздействии температуры и излучения.

Список литературы

[1] Finch C.B., Harris L.A., Clark G.W. // American Mineralogist. 1964. V.49. P. 782-785.

Структурные исследования сульфатдигерманата свинца

Коршак К.С., Буланов Е.Н., Корокин В.Ж., Алексеева Ю.В., Князев А.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: ksy5974@yandex.ru

Сульфатдигерманат свинца $Pb_5(GeO_4)_2(SO_4)$ имеет структуру апатита – природного минерала, являющегося родоначальником многочисленного семейства неорганических соединений, имеющих высокое промышленное значение.

Структура исследуемого соединения характеризуется двумя кристаллографическими положениями катиона Pb^{2+}: 4*f* и 6*h*. Катионы в позиции 4*f* имеют координационный полиэдр в виде трехшапочной тригональной призмы с симметрией C_3, что является общим для всех соединений группы апатита с пространственной группой $P6_3/m$. Вид координационного полиэдра катиона, находящегося в позиции 6*h*, обусловлено многообразием атомов, формирующих структуру апатита и соотношением их размеров. В данном случае полиэдр представляет собой сильно искаженную двухшапочную тригональную призму с симметрией C_1.

Уточнение структуры по методу Ритвельда, выполненное в температурном интервале 173-473 K, показало, что при увеличении температуры происходит

выравнивание длин связей в полиэдрах свинца, расположенного в позиции 6*h*, тогда как в тетраэдрах [Ge/SO_4] наблюдается обратный процесс, а именно увеличение разницы между длинами самой короткой и самой длинной связями.

ИК-спектроскопическое исследование показало, что в спектре наблюдаются две группы полос, отвечающих колебаниям тетраэдров [GeO_4] и [SO_4] (табл 1).

Таблица 1. Отнесение полос в ИК-спектре $Pb_5(GeO_4)_2(SO_4)$.

[SO_4]		[GeO_4]	
$\tilde{\nu}$ (см$^{-1}$)	Отнесение	$\tilde{\nu}$ (см$^{-1}$)	Отнесение
1124 пл	ν_{as}	765 пл	ν_{as}
1089 с	ν_{as}	695 с	ν_s
1026 с	ν_{as}	610 ср	ν_{as}
960 ср	ν_s	598 ср	ν_{as}
892 сл	ν_{as}	518 сл	δ
441 сл	δ	410 сл	δ

Высокотемпературное рентгенографическое исследование показало, что приоритетным направлением при расширении соединения является направление вдоль кристаллографической оси *c*. За расширение в данном направлении в первую очередь отвечают полиэдры [$Pb^{4f}O_9$], находящиеся между слоями, формируемыми тетраэдрами [Ge/SO_4] и расположенными перпендикулярно оси *c*, что говорит о большей температурочувствительности связей Pb-O в них по сравнению с полиэдрами катионов в позиции 6*h*.

Использование ферроцианидных солей в пирохимической технологии очистки расплава электролита LiCl-KCl от ПД с последующим переводом их в минералоподобную керамику для захоронения

Трошин А.Н., Кошкин В.А., Васильева А.А., Боряков А.В., Болдин М.С.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: vietkong1968@mail.ru

Разрабатываемые в настоящее время реакторы нового поколения, на быстрых нейтронах, предполагают использование при переработке ОЯТ неводных систем, а именно расплавов хлоридов щелочных металлов.

Процессы регенерации топливных нуклидов в пироэлектрохимических технологиях, осуществляемые в расплавах щелочных хлоридов, формируют своеобразный тип отходов, содержащих, наряду с Rb и Cs, катионы Li и K. При разработке методов обращения с ВАО этой технологии материалы, используемые на стадии регенерации расплавов, должны быть устойчивыми к ним и обладать малой растворимостью.

В данной работе исследован способ очистки расплава LiCl–KCl от цезия при помощи процессов с участием ферроцианидов. Исследована кинетика извлечения цезия при T = 450 и 500 °C. Достигаемая степень очистки расплава составляла не менее 80 %.

На следующем этапе изучены химические процессы переведения полученного осадка в устойчивую форму для изоляции от биосферы. Был использован минералоподобный материал со структурой поллуцита $Cs[MgAl_{0.5}P_{1.5}O_6]$. Полученный фосфорсодержащий продукт содержал до 42 масс. % Cs и образовывался при более низкой температуре, чем кремнийсодержащий аналог $CsAlSi_2O_6$. Определены оптимальные условия осуществления такой операции и изучены свойства образующегося порошка-продукта такие, как поведение при нагревании, в т.ч. тепловое расширение, методами дифференциального термического анализа и высокотемпературной рентгенографии.

На основе сформированных порошков приготовили керамику методом высокоскоростного электроимпульсного спекания (Spark Plasma Sintering). Данный метод позволяет получать материалы с высокой относительной плотностью за малые промежутки времени, что является крайне важным при работе с радиоактивными веществами. Относительные плотности приготовленной керамики достигали значений до 99 %. Продолжительность спекания не превышала 10 мин. Были изучены свойства керамики: микротвердость, трещиностойкость, радиационная и гидролитическая устойчивости.

Извлечение V_2O_5 из отработанного ванадиевого катализатора сернокислотного производства

Кравченко К.Н., Суровая В.Э.
Кузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачева, 650026 г. Кемерово, ул. Весенняя, 28
E-mail: daimon1605@mail.ru

Разнообразие сырья и усовершенствования технологии производства кислоты и ванадиевых катализаторов обусловили использование различных типов ванадиевых катализаторов. Количество катализаторов на каждом предприятии определяется производительностью [1].

Среди источников вторичного ванадиевого сырья важное место занимают отработанные ванадиевые катализаторы (ОВК) сернокислотного производства.

Утилизация отработанного ванадиевого катализатора (ОВК) производства серной кислоты является актуальной проблемой как с точки зрения защиты окружающей среды так и вторичного использования

ванадиевого сырья. Анализ элементарного состава ОВК типа сульфованадата на силикагеле, используемого на сернокислотных производствах показал, что соединения ванадия в них в десятки раз превосходит его количество в традиционном рудном сырье и составляет в среднем 7% V_2O_5.

Технологические схемы производства ванадиевых катализаторов из ОВК в своем составе имеют однотипные реакции[2].

Условно, состав катализатора представляется в виде выражения:

$$35SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 3K_2O \cdot 6SO_3$$

Для извлечения ванадия из отработанного катализатора был выбран метод электролиза. Регенерацию проводят с использованием более совершенного автоклавного процесса раствором КОН с концентрацией 12,0 - 17,0 %; температура 90 - 100 ^{0}C. Для осаждения 1 ед. V_2O_5 требуется 1 ед. раствора.

Метод регенерации был рассчитан для катализатора, имеющего состав: оксид ванадия (V) - до 5,6; оксид калия - до 12,10; сульфаты - 3,6; алюминия оксид - до 0,5; кальция оксид - до 4,20; кремния оксид - до 71,7; вода-2,3.

Список литературы

[1] Безруков И.Я., Кляйн С.Э., Набоиченко С.С. Проблемы и способы переработки отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства // Известия ВУЗов. Горный журнал, 11-12/97. - С. 244 - 250.

[2] Ситтиг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов. - М.:Металлургия, 1985. - 408 с.

Получение нанопорошков оксида тербия методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Кузнецов Д.Д. [1], Пермин Д.А. [2]

[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

[2]*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН, Нижний Новгород, Россия*

E-mail: deniskuznetsov.94@mail.ru

Одной из актуальных задач лазерного материаловедения является разработка методик получения оптических новых магнитоактивных сред для использования в изоляторах и вращателях Фарадея.

На сегодняшний день в наиболее распространенных лазерах ближнего ИК-диапазона длин волн используются магнитооптические элементы из монокристаллов и керамики тербий-галиевого граната $Tb_3Ga_5O_{12}$ (TGG). Однако значение константы Верде этого материала ограничено максимально возможной концентрацией парамагнитных ионов тербия в структурной единице, составляющей 37.5 молн. %. С этой точки зрения более

привлекательным материалом является керамика на основе оксида тербия Tb_2O_3.

Проведённая работа была посвящена получению нанодисперсных порошков оксида тербия методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), а также возможности получения оптической керамики на их основе.

Разработаны методики СВС нанопорошков оксида тербия с использованием в качестве горючего ацетата тербия и глицина. Полученные нанопорошки охарактеризованы с использованием методов БЭТ, рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

По данным РФА, независимо от типа горючего, продукт синтеза представлял собой смесь оксидов тербия смешанной валентности $Tb_{11}O_{20}$ и Tb_7O_{12}, что обусловлено проведением процесса на воздухе и частичным окислением тербия до степени окисления +4 при повышенных температурах.

Согласно СЭМ порошки имеют характерную для метода СВС морфологию в виде мягких агломератов, состоящих из первичных частиц размером <100нм, что подтверждается результатами анализа удельной площади поверхности.

С использованием синтезированных порошков методом горячего прессования при температуре 1400-1600°С и давлении 50МПа получена оптическая керамика Tb_2O_3. Установлено, что значение постоянной Верде данного материала более чем в три раза увеличивается по сравнению с TGG.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта No. 16-03-00595 А.

Синтез и фазообразование фосфатов $Mg_{0.5+x}Zn_xZr_{2-x}(PO_4)_3$

Лавренов Д.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

E-mail: 52diman52@mail.ru

Фосфаты каркасного строения, включающие в состав цирконий и катионы металлов в степени окисления +2, изучаются как основа керамик, обладающих высокой термической, химической, радиационной устойчивостью и регулируемым, часто ультрамалым, тепловым расширением.

Цель данной работы – определить границы существования структурного типа $Sc_2(WO_4)_3$ (SW) в системе $Mg_{0.5+x}Zn_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (x = 0, 0.3, 0.5, 0.6, 1.0).

Для получения фосфатов использовали золь-гель метод. Реакционные смеси высушивали при 90, 130ºС, затем диспергировали и подвергали ступенчатой термообработке при 600–1050ºС с диспергированием после каждой стадии.

Полученные образцы представляли собой поликристаллические порошки. Они охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (дифрактометр Shimadzu LabX XRD-6000) и ИК-спектроскопии (спектрофотометр Shimadzu FTIR-8400S).

В изученной системе наблюдается образование ограниченных твердых растворов в области составов $0 \leq x \leq 0.5$. Влияние температуры на формирование ожидаемого твердого раствора с $x = 0.5$ (т.е. фазы состава $Mg_{1.0}Zn_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$) представлено на рис. 1. При 600°C рентгенофазовым анализом фиксируется смесь фаз: целевого продукта, ZrP_2O_7 и $Zn_2Mg(PO_4)_2$. С повышением температуры доля примесных фаз уменьшается, а кристалличность целевой фазы возрастает. Целевой продукт устойчив до 1000°C. При дальнейшем увеличении температуры идет разложение целевого продукта.

По проиндицированным рентгенограммам рассчитаны параметры элементарных ячеек полученных однофазных образцов. Изучено тепловое расширение фосфатов данной системы. Они относятся к классам средне- и высоко-расширяющихся веществ.

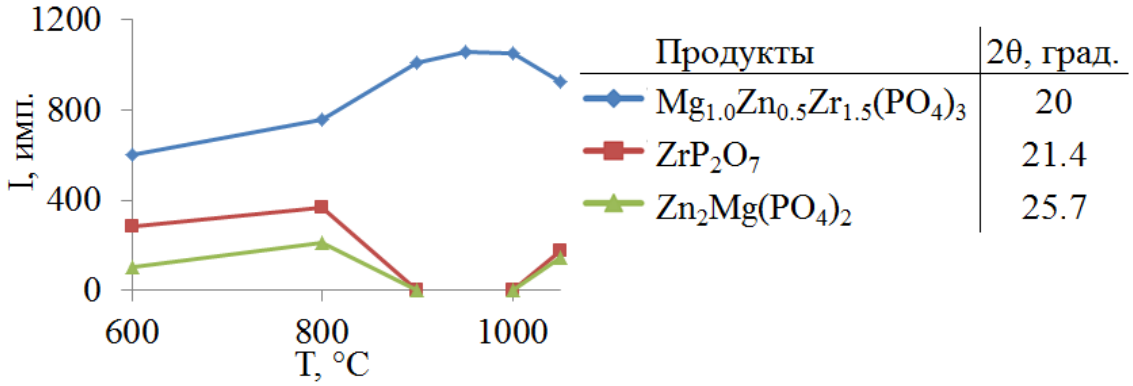


Рис. 1. Влияние температуры на формирование $Mg_{1.0}Zn_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$.

Исследование стеклообразования и фазообразования в системе $TeO_2 – MoO_3 – La_2O_3$

Лесина Ю.А., Федотова И.Г., Сибиркин А.А., Гаврин С.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: leiss95@yandex.ru

Получение лантансодержащих теллуритно-молибдатных стекол традиционным способом предполагает совместное плавление смеси бинарных оксидов. Основное внимание в исследованиях уделяется процессам получения стекол из расплава и характеристике их свойств. Химические процессы, сопровождающие превращение смеси исходных компонентов шихты в стеклообразующий расплав, применительно к этой системе систематическому

изучению не подвергались. К настоящему времени исследовано взаимодействие компонентов и явление стеклообразования в двойных подсистемах рассматриваемой тройной системы. Целью работы является определение границ области стеклообразования тройной системы TeO_2 – MoO_3 – La_2O_3 и установление природы кристаллических фаз, образующихся в этой системе в ходе термической обработки шихты.

Для установления границ области стеклообразования измельченные смеси бинарных оксидов заданного состава подвергались гомогенизирующему плавлению при температуре 800 − 950 °С. Отверждение расплава выполняли в стальных формах. Стеклообразную природу образцов подтверждали регистрацией рентгеновских дифрактограмм. Показана возможность получения стекол исследуемой тройной системы, содержащих до 25 мол. % $LaO_{1.5}$.

Установлена природа кристаллических фаз, образующихся в ходе термической обработки исходной шихты на воздухе. Формирование фаз сложных оксидов в системе начинается при температурах выше 300 °С. При температурах 400 − 700 °С в системе присутствуют сложные оксиды Te_2MoO_7, $La_2Mo_3O_{12}$, $La_2Mo_2O_9$, которые при дальнейшем повышении температуры плавятся.

Таким образом, при нагревании смеси бинарных оксидов теллура, молибдена и лантана они вступают в химическое взаимодействие с образованием сложных оксидов, которые при дальнейшем повышении температуры образуют стеклообразующий расплав.

Стеклообразующая способность тройной системы TeO_2 – ZnO – CuO

Ломакин М.С., Туманян А.С., Медведева Ю.А., Замятин О.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: lomakin-michael@mail.ru.

Стеклообразные материалы, созданные на основе диоксида теллура, обладают привлекательными свойствами, позволяющими использовать их в качестве лазеров, устройств, работающих на эффекте люминесценции и в качестве усилителей. Одной из перспективных и подробно изученных является бинарная теллуритно-цинкатная система. На ее основе впервые была показана возможность получения волоконного структурированного световода и были изучены его важнейшие характеристики. Введение в такую систему оксидов переходных элементов позволяет значительно модифицировать оптические и термические свойства стекла, сделав их пригодными и для изготовления оптических фильтров. В качестве такого модификатора применяется оксид меди(II). Его наличие в стекле позволяет значительно снизить интенсивность излучения при длине около 800 нм. Литературные сведения, касающиеся

исследования важнейших параметров медьсодержащих теллуритно-цинкатных стекол, представлены в небольшом объеме. Потому целью данной работы было изучение положения границ стеклообразования в тройной системе $TeO_2 - ZnO - CuO$ и исследование ее физико-химических, оптических и термических свойств.

Синтез стекол выполнен расплавным методом из бинарных оксидов при температуре 850°С. Область стеклообразования была определена путем закалки образцов стекла различного состава массой 5 г со скоростью охлаждения около 30°/мин. Таким методом было установлено положение границы стеклообразования и показано, что образование стекла наблюдается до 50% (мол.) оксида меди при различном соотношении оксида теллура к оксиду цинка. Это свидетельствует о том, что введение оксида меди(II) способствует расширению области стеклообразования и позволяет получать образцы с заданными свойствами. Исследования физико-химических, оптических и термических свойств выполнено на отожженных при 320°С образцах стекол. Установлено, что с увеличением содержания оксида меди в стекле происходит смещение коротковолновой границы пропускания в длинноволновую область. Это связано с наличием в спектрах пропускания образцов интенсивной полосы поглощения, которая при высоких концентрациях ионов Cu^{2+} в стекле и определяет положение коротковолновой границы. Исследование термических свойств показало, что с ростом оксида меди в стекле происходит увеличение значения температуры стеклования для серий стекол с заданным соотношением теллура к цинку.

Структурные исследования пентанитратных комплексов тория

Савушкин И.А., Комшина М.Е., Лукоянов А.Ю.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: 38savushkin@gmail.com

Соединения тория представляют интерес в самых разных отраслях промышленности. При получении тория на промежуточных стадиях переработки монацитовых руд происходит образование его нитратов, так как азотная кислота является наиболее эффективным реагентом для экстракции тория. В связи с этим актуальной задачей является синтез пентанитратных комплексов тория и исследование физико-химических свойств.

Цель данной работы – синтез пентанитратных комплексов тория с аммонием, натрием и калием, их исследование и сравнение.

Соединения $NH_4Th(NO_3)_5 \cdot 9H_2O$ (1), $NaTh(NO_3)_5 \cdot 6{,}5H_2O$ (2), $NaTh(NO_3)_5 \cdot 9H_2O$ (3), $KTh(NO_3)_5 7{,}5 \cdot H_2O$ (4) были получены в форме монокристаллов методом изотермической кристаллизации из водно-спиртового

раствора. Функциональный состав образовавшихся кристаллов был идентифицирован методом ИК-спектроскопии.

Методом рентгеноструктурного анализа были найдены координаты атомов в кристаллических структурах и их изотропные тепловые параметры, определены параметры элементарной ячейки. Структуры соединений (1), (2) и (4) основаны на анионных комплексах $[Th(NO_3)_5(H_2O)_2]^-$, образующих слои, между которыми расположены катионы и молекулы воды [1]. В свою очередь, в структуре (3) слои образуют комплексы $\{[Na(H_2O)_2]^+[Th(NO_3)_5(H_2O)]^-\}$, между которыми располагаются молекулы воды. Данное соединение разупорядочено и имеет более сложное строение. Возможно, данная особенность связана с большим количеством молекул воды во внешней сфере по сравнению с упорядоченной структурой (2). Следует отметить, что во всех полученных соединениях катионы связывают слои анионных комплексов $[Th(NO_3)_5(H_2O)_2]^-$ между собой посредством Kat^+–$O(NO_3^-)$ и Kat^+–$O(H_2O)$ взаимодействий.

Процессы термораспада всех полученных соединений изучены методом динамического термического анализа. При нагревании комплексы разлагаются в несколько этапов с выделением молекул воды и оксидов азота.

Список литературы

[1] A.V. Knyazev, G.K. Fukin, R.V. Rumyantcev, M.E. Komshina, I.A. Savushkin, A.R. Paranyuk // Polyhedron. 2016. V. 117. P. 600-603.

Синтез и исследование каркасных фосфатов состава $Pb_{0.5+x}M_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M = Cu, Ni)

Майоров П.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: pavel.mayorov.94@mail.ru

Неорганические фосфаты со структурными октаэдро-тетраэдрическими каркасами, включающие в состав цирконий и катионы металлов в степени окисления +2, изучаются как основа керамик, обладающих высокой термической, химической, радиационной устойчивостью и регулируемым, часто ультрамалым, тепловым расширением. Среди них хорошо изучены фосфаты структурного типа $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP). Особенности их строения в значительной степени зависит от размеров входящих в их состав катионов.

Цель данной работы – изучить возможность образования и строение твердых растворов в системах $Pb_{0.5+x}M_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M = Cu, Ni) ($0 \le x \le 2$).

Фосфаты синтезированы золь-гель методом. Смешивали стехиометрические количества водных растворов солей элементов в степени окисления +2 (свинца, никеля, меди) с раствором оксихлорида циркония. Затем при перемешивании добавляли раствор фосфорной кислоты, взятый также в

соответствии со стехиометрией. Реакционные смеси сушили при 90°C, затем диспергировали и подвергали ступенчатому отжигу при температурах 600-650°C с шагом 50°C (с диспергированием после каждой стадии).

Полученные образцы исследованы с помощью рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и микрозондового анализа. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 в интервале углов 10-60° с шагом 0.02°. ИК-спектры исследуемых веществ записаны на спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S в диапазоне волновых чисел 400-1400 $см^{-1}$. Микрозондовый анализ проводился на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7600F с термополевой электронной пушкой (катод Шоттки).

Результаты показали образование в обеих изученных системах твердых растворов NZP-типа в интервале составов $0 \leq x \leq 0.5$. На рентгенограммах синтезированных фосфатов наблюдалось плавное смещение дифракционных максимумов при постепенном изменении их относительных интенсивностей в интервалах однофазных составов, что подтверждает образование в изученных системах твердых растворов. ИК-спектры исследованных фосфатов были характерны для фосфатов NZP-типа и показали отсутствие рентгеноаморфных примесей. Образцы с $0.5 < x \leq 2$ представляли собой смеси фаз NZP-строения и простых фосфатов никеля и меди.

Структура фосфатов $Pb_{0.5+x}M_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M = Cu, Ni) изучена методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии. Показано, что соотношение ионных радиусов свинца, меди и никеля способствует расположению крупных ионов свинца в полостях структуры, а меди и никеля в каркасе.

Кристаллические структуры глутаратсодержащих комплексов урана(VI) с производными карбамида и ацетамидом

Манаков Н.В., Новиков С.А.
Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королёва, Самара, Россия
E-mail: manakov@himgos.ru

В современной химии большое внимание уделяется изучению металлорганических координационных полимеров благодаря их ценным физико-химическим свойствам. Целью исследования явились синтез и изучение строения новых глутаратсодержащих координационных полимеров, а также исследование влияния природы электронейтрального лиганда на состав и строение комплексов глутаратных соединений урана(VI) с производными карбамида и ацетамидом. Осуществлен синтез, рентгеноструктурный и ИК спектроскопический анализ пяти новых соединений уранила: $[(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_2(Ur)_2(H_2O)]\cdot H_2O$ (**I**), $[UO_2(C_5H_6O_4)(Dmur)]$ (**II**), $[UO_2(C_5H_6O_4)(Meur)]$ (**III**), $[UO_2(C_5O_4H_6)(Aa)]$ (**IV**) и

$[(UO_2)_2(C_5O_4H_6)_2(Tmur)_2(H_2O)]\cdot H_2O$ (**V**), где $C_5O_4H_6^{2-}$ – глутарат-ион, Ur – карбамид, Dmur – диметилкарбамид, Meur – метилкарбамид, Aa – ацетамид, Tmur – тетраметилкарбамид. Основными структурными единицами комплекса I являются ленты состава $[(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_2(Ur)_2(H_2O)]$, относящиеся к кристаллохимической группе [1] $A_2Q^{21}Q^{02}M^1{}_3$ ($A = UO_2^{2+}$, $Q^{02} = C_5O_4H_6^{2-}$, M^1 = Ur и H_2O). Структуры II, III и IV образованы бесконечными лентами $[UO_2(C_5O_4H_6)(L)]$ с кристаллохимической формулой $AQ^{21}M^1$ ($A = UO_2^{2+}$, $Q^{21} = C_5O_4H_6^{2-}$, M^1 = Meur, Dmur или Aa). Кристаллическая структура V содержит ленты $[(UO_2)_2(C_5O_4H_6)_2(Tmur)_2(H_2O)]$ с кристаллохимической формулой $A_2Q^{02}{}_2M_1{}^3$ ($A = UO_2^{2+}$, $Q^{02} = C_5O_4H_6^{2-}$, M^1 = Tmur и H_2O).

Обсуждено влияние природы электронейтрального лиганда на состав и строение полученных комплексов. Рассмотрены особенности межмолекулярных взаимодействий в структурах данных комплексов с помощью метода молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке базовой части государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации.

Список литературы

[1] Сережкин В.Н., Полынова Т.Н., Порай-Кощиц М.А. // Коорд. химия 1995. Т. 21. С. 253.

[2] Сережкин В.Н., Медведков Я.А., Сережкина Л.Б., Пушкин Д.В. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. С. 978.

Исследование стеклообразующей способности теллуритно-молибдатных стекол, содержащих оксид висмута

Медведева Ю.А., Замятин О.А., Сибиркин А.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

E-mail: xef7@mail.ru

Материалы на основе диоксида теллура обладают высокими значениями показателя преломления, повышенной термической и химической стабильностью, а также хорошей способностью растворять оксиды редкоземельных элементов. Это делает их привлекательными объектами для изготовления лазеров, усилителей, устройств памяти и оптических фильтров. Для подобных применений перспективной является теллуритно-молибдатная система, обладающая одной из самых протяженных областей стеклообразования. Дополнительное введение оксида висмута(III) позволяет существенно расширить границы стеклообразования и модифицировать оптические и термические свойства стекол.

Традиционный способ синтеза стекол предполагает применение в качестве шихты смеси TeO_2, MoO_3 и Bi_2O_3 и приводит к получению образцов с заниженным оптическим пропусканием. Разработка альтернативного способа получения данных стекол с улучшенными оптическими параметрами является актуальной задачей для оптического материаловедения. В данной работе предложен и реализован новый способ синтеза стекол системы $TeO_2 – MoO_3 – Bi_2O_3$ с использованием в качестве исходных веществ сложных оксидов теллура, молибдена и висмута. Для этого были разработаны эффективные способы синтеза теллуратов и теллуритов молибдена и висмута (Te_2MoO_7, Bi_2TeO_6, $Bi_2Te_2O_8$ и др.), а также молибдатов висмута (Bi_2MoO_6 и $Bi_2(MoO_4)_3$). С использованием этих соединений было изучено положение границы стеклообразования в тройной системе и исследованы процессы фазообразования при нагревании шихты до плавления и при кристаллизации образцов стекол. Установлено, что область стеклообразования индифферентна к выбору исходных веществ ввиду образования схожих кристаллических фаз, что и при нагревании смеси оксидов.

Для синтезированных стекол из сложных оксидов были исследованы оптические и термические свойства. Показано, что применение данного вида прекурсора приводит к получению образов, обладающих улучшенным оптическим пропусканием, по сравнению с синтезированными по традиционному методу. Термические свойства стекол исследованы методом ДСК и установлено, что при увеличении содержания оксида висмута(III) в стекле наблюдется повышение температуры стеклования.

Исследование области стеклообразования тройной системы TeO_2-ZnO-NiO system

Медведева Ю.А., Замятин О.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: medvedeva_555@mail.ru

Теллуритные стекла обладают уникальными свойствами, что делает их перспективными материалами для использования в оптоэлектронике и фотонике. Наиболее привлекательной является теллуритно-цинкатная система, обладающая высокими значениями показателем преломления, широким окном пропускания излучения, низкой энергией фононов и высокой термической и химической стабильностью. Добавка в такую систему оксидов переходных элементов приводит к получению материалов с заданными оптическими и электрофизическими свойствами и создает возможность изготовления оптических фильтров, используемых в современной технике. Целью данного исследования было установление границ области стеклообразования в тройной

системе $TeO_2 – ZnO – NiO$ и изучение важнейших термических и оптических свойств полученных стекол.

Совместным плавлением оксидов теллура, цинка и никеля были получены образцы, проявляющие склонность к стеклообразованию. При различной скорости закалки было установлено положение границ стеклообразования в данной системе. Аморфный характер образцов был подтвержден методом рентгенофазового анализа. Установлено, что при высокой скорости закалки удается получить образцы стекла, содержащих до 25%(мол.) оксида никеля при заданном соотношении атомов теллура и цинка, в то время как получение массивных образцов стекол ограничивалось составом, содержащим 15%(мол.) при том же соотношении теллура и цинка.

Методом ДСК зарегистрированы кривые нагревания и определены температура стеклования, кристаллизации и плавления. Установлено, что с повышением концентрации оксида никеля в стекле наблюдается увеличение значений температуры стеклования. Оптические свойства синтезированных стекол исследованы во всей области прозрачности и было показано, что в видимой и ближней ИК области присутствуют характерные полосы поглощения, обусловленные ионами Ni^{2+}. Были исследованы процессы и установлена природа кристаллических фаз, образующихся при нагревании исходной смеси оксидов теллура, цинка и никеля до плавления, а также природа фаз, формирующихся в результате кристаллизации стекла.

Высокотемпературные исследования соединений с общей формулой $ABTeO_6$ (A = H_3O^+, K, Cs, Rb, B = Nb, Sb)

Морева Ж.А., Блохина А.Г., Князев А. В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: pomorAVM@yandex.ru

Перспективным классом неорганических материалов являются сложные оксиды содержащие теллур, элемент пятой группы и щелочной металл. Особенности строения этих соединений, а именно, наличие туннелей со «слабосвязанными» ионами, определяют ионопроводящие свойства. Полученные данные свидетельствуют о высокой подвижности внекаркасных катионов и значительных величинах проводимости, что дает предпосылки для разработки керамических ионных проводников. Материалы для подобных целей должны сохранять работоспособность в условиях износа, изменения температуры, то есть, в экстремальных условиях эксплуатации.

Сочетание методов высокотемпературной рентгенографии и термического анализа (ТГ-ДТА) позволило установить ряд особенностей процессов, проходящих в соединениях при нагревании.

На соединениях состава $A^{I}B^{V}TeO_6$ (A = H_3O^+, K, Cs, Rb, B= Nb, Sb) до температуры разрушения обнаружены фазовые переходы, которые наблюдается в виде двух последовательных эндотермических эффектов. Данные переходы, вероятно, связаны со сменой кристаллографических позиций атомов одновалентного элемента. Наиболее термодинамически стабильной является модификация, в которой атомы M^{I} заселяют кристаллографические позиции 32e. Следующий эндотермический эффект по данным термогравиметрического анализа связан с изменением массы вещества, в связи с потерей атомов кислорода и последующим разрушением соединения в твердой фазе. На рисунке 1 приведена ДСК кривая соединения $KNbTeO_6$

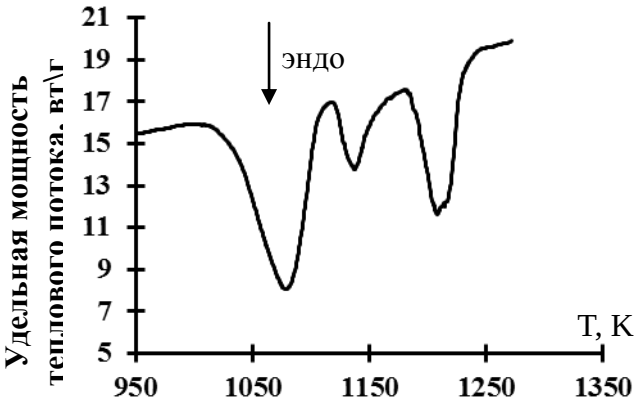


Рис 1. ДСК кривая соединения $KNbTeO_6$

Анализ коэффициентов теплового расширения, по данным высокотемпературной рентгенографии, показал, что сложные оксиды со структурой пирохлора расширяются изотропно, а значения α изменяются в интервале $(4\div7)\cdot10^{-6}$ K^{-1}, что позволяет отнести их к среднерасширяющимся соединениям.

Изучение реакций разложения тетраамминов платины и палладия с металлат-ионами в гидротермальных условиях

Морозов Р.А., Тупикова Е.Н.
Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия
E-mail: klobar1@gmail.com

Гидротермальный синтез как метод получения новых материалов в закрытых системах (автоклавах) из водных растворов при температурах выше 100°C широко распространен в настоящее время. Для получения нанопорошков металлов обычно используются реакции термолиза различных соединений-предшественников. Очевидно, что свойства конечного продукта задаются составом и структурой исходного вещества. Поэтому поиск новых соединений, пригодных для превращений в гидротермальных условиях, является актуальной задачей.

Цель работы заключалась в изучении возможности получения дисперсных фаз путем разложения тетраамминов Pt (II) или Pd (II) с металлат-ионами (WO_4^{2-} или MoO_4^{2-}) в гидротермальных условиях.

В работе были исследованы соли $[M(NH_3)_4]M'O_4$, где M = Pt, Pd, M′ = W, Mo. Комплексы синтезировали путем реакции ионного обмена хлорида тетрааммминплатины (II) или палладия (II) с вольфраматом натрия или молибдатом аммония.

Реакции гидротермального разложения комплексов проводили в автоклаве при нагревании до 190°C в течение 180 минут. Для получения покрытия в некоторых экспериментах в автоклав вносили пластинки из ситалла.

С помощью растрового электронного микроскопа Tescan Vega с энерго-дисперсионным микроанализатором Inga Energy были изучены морфология полученного покрытия и элементный состав. Определен химический состав исходного раствора комплекса и продуктов термолиза (фильтрата и твердой фазы) методом оптико-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой **на** PlasmaQuant PQ9000**.**

Продукты разложения $[Pt(NH_3)_4]WO_4$ представляют собой практически чистую платину, состоящую из конгломератов частиц сферической формы. Аналогичный результат наблюдался и в случае $[Pd(NH_3)_4]MoO_4$. Содержание цветного металла (вольфрама и молибдена) в продукте незначительно (1,5 вес.%). В продукте разложения $[Pt(NH_3)_4]MoO_4$ на ситалле помимо сферических частиц платины наблюдали образование кристаллов октаэдрической формы размером порядка 6 мкм, состоящих из молибдена, кислорода и кальция.

Таким образом, изученные реакции можно использовать для получения покрытий из платины или палладия с содержанием небольших количеств молибдена или вольфрама, в том числе и для создания новых катализаторов.

Комплексное структурное исследование сложных титансодержащих оксидов со структурой голландита

Муравьёва А.А., Князев А.В., Ладенков И.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия.
E-mail: Nastyamuravjova@yandex.ru

Голландиты могут быть использованы как огнеупоры, ионные проводники, катализаторы, кантилеверы в атомно-силовой микроскопии, неорганические сорбенты, матрицы для захоронения радиоактивных отходов. Поэтому их комплексное исследование носит не только научный, но и практический интерес.

В результате проведения данной работы установлено, что в системе BaO-$A^{III}_2O_3$-TiO_2 (A^{III} - Al, Cr, Ga) могут образовываться соединения, кристаллизующиеся в структурно типе голландита с общей формулой $BaA^{III}_2Ti_6O_{16}$.

В результате данной работы методом высокотемпературного твердофазного синтеза получено три индивидуальных соединения. Из них два индивидуальных соединения синтезированы впервые.

Полноматричное уточнение структур проводили методом Ритвельда с использованием программы RIETAN-97.

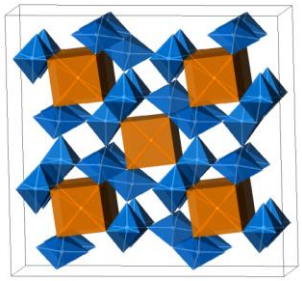


Рисунок 1. Фрагмент структуры $BaAl_2Ti_6O_{16}$, построенный на основе данных, полученных методом Ритвельда.

По полученным данным построен фрагмент структуры изученного соединения. Данные соединения кристаллизуются в тетрагональной сингонии и имеют пространственную группу I4/m. Соединения имеют каркасное строение. В каркасе данных соединений, построенном из октаэдров $A^{III}(Ti)O_6$, образуются 2 типа туннелей, незаполненные R-туннели и содержащие позиции Уайкоффа 4e H-туннели на которых располагаются катионы бария.

Для всех синтезированных соединений были определены температурные зависимости параметров элементарной ячейки и коэффициенты теплового расширения. Как показали наши исследования, в голландитах, содержащих в октаэдрических A^{III} позициях последовательно ряд катионов Cr, Al, Ga, в ряду указанных катионов наблюдается заметное увеличение коэффициентов теплового расширения.

Для голландитов характерна малая анизотропия теплового расширения. Среди соединений $M^k_{2/k}A^{III}_2Ti_6O_{16}$ ($M^k_{2/k}$ – Ba, K, Rb, Cs; A^{III} – Al, Cr, Ga) наиболее анизотропно расширяются барий- и цезийсодержащие голландиты.

Список литературы:

[1] Mukheejee, B. Space group and cell dimensions of a specimen of hollandite / B. Mukheejee // Acta Crystallographica. – 1960. – V.13, - P.164-168.

Равновесие жидкость-пар в системе $SiCl_4$ - $SiCl_{4-n}F_n$ (n=1÷4)

Науменко Е.В.[1], Трошин О.Ю.[1,2], Чернова О.Ю.[2]
[1] *Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,*
[2] *Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН;*
Нижний Новгород, Россия
E-mail: znaumenko6@gmail.com

Изотопнообогащенный тетрахлорид кремния ($^{28}SiCl_4$, $^{29}SiCl_4$, $^{30}SiCl_4$) является перспективным соединением для получения изотопнообогащенного кварца. Известным методом получения $SiCl_4$ является реакция SiF_4 с $AlCl_3$ при повышенной температуре; особенностью данного метода является наличие в получаемом $SiCl_4$ фторхлорсиланов $SiClF_3$, $SiCl_2F_2$, $SiCl_3F$. Отличие значений температуры кипения этих веществ и $SiCl_4$ предполагают эффективное отделение их от тетрахлорида кремния дистилляционным методом. Однако в

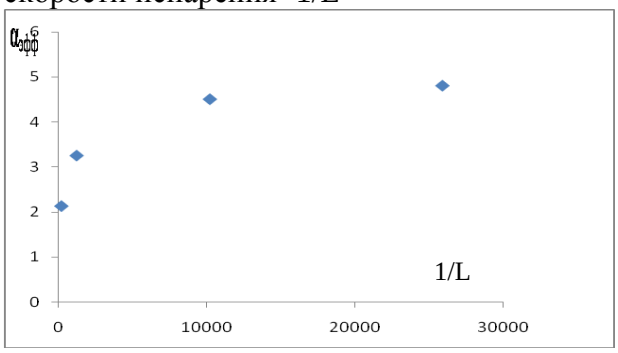
литературе отсутствует информация о равновесии жидкость-пар в системах на основе $SiCl_4$ и фторхлорсиланов. Целью данной работы явилось определение коэффициента разделения жидкость-пар α в системе $SiCl_4$ - $SiCl_{4-n}F_n$ (n=1÷4).

Определение коэффициента разделения жидкость-пар α проводили расчетными методами (закон Рауля, теория конформных растворов (ТКР)) и методом статического уравновешивания фаз (метод СУФ). Параметры потенциала Леннард-Джонса (ε, σ) рассчитывали на основании критических параметров и ряда других свойств веществ. Опытное определение α проводили с применением модельной смеси, содержащей $SiCl_4$,$SiFCl_3$, SiF_2Cl_2,SiF_3Cl, SiF_4. Состав паровой и жидкой фаз определяли методом газовой хроматографии. В таблице 1 приведены результаты определения коэффициента разделения α описанными выше методами.

Табл. 1.Значения коэффициента разделения ж-пар в системе $SiCl_4$ - $SiCl_{4-n}F_n$ (n=1÷4)

Система $SiCl_4$-	Значение коэффициента разделения жидкость-пар		
	метод Рауля	ТКР	метод СУФ
$SiFCl_3$	5,3	3,0	3,7
SiF_2Cl_2	21,8	8,0	7,9
SiF_3Cl	61,0	16,8	36,1
SiF_4	159,8	26,5	73,2

Рис.1. Зависимость $\alpha_{эфф}$ от обратной скорости испарения 1/L



По данным таблицы 1 видно, что имеет место хорошая корреляция расчетных и опытных данных. Для проверки правильности определения значения α проводили определение зависимости $\alpha_{эфф}$ от обратной скорости испарения (1/L) для системы $SiCl_4$ - $SiFCl_3$ (рис.1). Путем экстраполяции к нулевой скорости испарения получено значение $\alpha_{равн}$= 4,7.

Изучение поведения сложных вольфраматов при изменении температуры

Потанина Е.А., Сахаров Н.С.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: Ekaterina.potanina@list.ru

Минералоподобные соединения со структурой шеелита (природный аналог $CaWO_4$) являются перспективными для применения их в ядерных технологиях как матриц для РАО, в том числе использование их при переработке ОЯТ в неводных системах (расплавах хлоридов щелочных металлов).

В настоящей работе рассматривали соединения со структурой шеелита, включающие в свой состав щелочные, ЩЗ и РЗЭ элементы и общей формулой $Na_x(Ca/Sr)_{1-2x}Nd_xWO_4$, x = 0 – 0.5, Δx = 0.1.

Порошковые образцы получали методом соосаждения из водных растворов с последующими высушиванием, термической обработкой при T = 800 -1100 °C в течение 6 ч.

Контроль фазового состава полученных порошков проводили методом рентгенофазового анализа с помощью порошкового дифрактометра Shimadzu LabX XRD-6000. Для анализа микроструктуры порошков методом сканирующей электронной микроскопии использовали растровый электронный микроскоп Jeol JSM-6490 с рентгеновским микроанализатором INCA 350. Элементный образцов определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6610LV. Для исследования поведения вольфраматов при изменении температуры использовали метод высокотемпературной рентгенографии на дифрактометре Panalytical X'Pert Pro с высокотемпературной камерой Anton Paar HTK-1200N в интервале температур T=25-1000 °C, ΔT=100 °C. Определение коэффициентов теплового расширения выполняли через расчет параметров элементарных ячеек.

Согласно данным РФА, получили соединения, кристаллизующиеся в необходимом структурном типе шеелита, экспериментально определённый элементный состав близок к расчётному. По данным СЭМ, микроструктура порошков представляла собой шарообразные агломераты, каждый из которых состоял из частиц размером 0.5 – 2 мкм. При изменении температуры от 25 до 1000 °C, происходило изменение параметров элементарной ячейки вдоль всех кристаллографических осей в сторону их увеличения. Значения осевых и среднего коэффициентов теплового расширения находились в интервале $(10\text{-}30)\cdot10^{-6}$ °C^{-1}, что характеризовало соединения как высокорасширяющиеся.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10464 "Перспективные керамические минералоподобные материалы с улучшенными и регулируемыми служебными характеристиками: разработка, синтез, изучение").

Особенности образования кристаллосольватов в системах CdI_2 – DMSO – Solv, где Solv = DMA, DMF, DX и H_2O

Пушихина О.С., Богачев Н.А., Скрипкин М.Ю.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: pushikhina_chem@mail.ru

Вопрос о закономерностях образования кристаллосольватов переходных металлов в индивидуальных и бинарных растворителях, их составе и свойствах остается нерешенным. В то же время конкуренция сольватационных процессов в растворе является одной из наиболее активно исследуемых областей химии растворов. Результаты, полученные ранее, позволили проследить влияние

растворителя на равновесие раствор – твердая фаза в водно-органических системах [1]. В данном сообщении будут представлены результаты исследования трехкомпонентных органических систем, включающих кислород-донорные растворители: диметилсульфоксид (DMSO), диметилформамид (DMF), диметилацетамид (DMA), 1,4-диоксан (DX) и вода. Из всех органических растворителей, кроме DX, кристаллизуются ионные пары (рис. 1). Показано, что варьирование состава смешанного растворителя приводит к образованию смешанных кристаллосольватов строго определенного состава (табл. 1), такие составы являются предпочтительными.

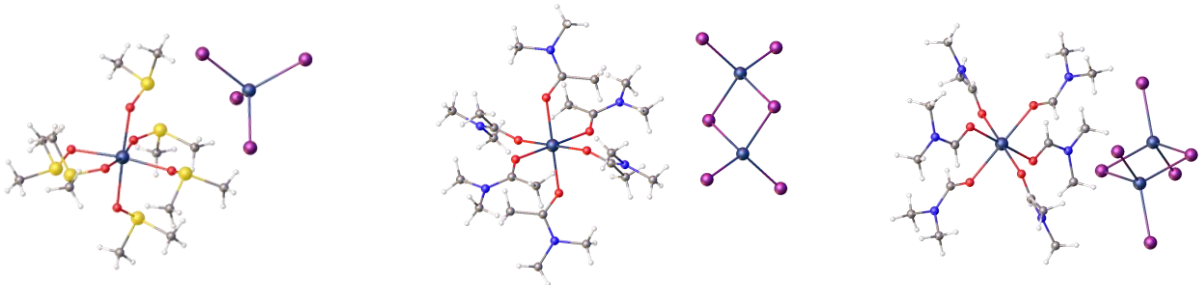


Рис. 1. Структуры сольватов в чистых растворителях DMSO, DMA и DMF (слева направо).

Таблица 1. Состав кристаллосольватов в тройных системах.

Бинарный растворитель	Смешанный кристаллосольват
DMSO – DMF	$[Cd(DMF)_2(DMSO)_4][Cd_2I_6]$
DMSO – DMA	$[Cd(DMA)_4(DMSO)_2][Cd_2I_6]$
DMSO – DX	$[Cd(DMSO)_6][CdI_3(DMSO)]_2 \cdot DX$

Работа выполнена при содействии ресурсных центров «Оптические методы исследования вещества», «Дифракционные методы анализа вещества» и «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» Научного парка СПбГУ. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-05139.

Список литературы

[1] Богачев Н.А., Горбунов А.О., Скрипкин М.Ю., Никольский А.Б. // Журнал общей химии. 2016. Т.86. Вып.7. С.1539–1544.

Оксид $Y_3Al_5O_{12}$ со структурой граната. Синтез порошков и керамик. Свойства

Пушкова Д.А., Головкина Л.С., Орлова А.И.
Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского
E-mail: cefaliarh@yandex.ru

Сложный оксид $Y_3Al_5O_{12}$ используется в качестве рабочего тела твердотельного лазера [1, 2]. Кроме того, это перспективный материал для атомных технологий: как кристаллическая матрица для иммобилизации радиоактивных отходов [3 – 6], так и инертная топливная матрица (ИТМ) для трансмутации минор-актинидов (МА) и дожигания Pu [7 – 10].

Целью данной работы являлись оптимизация методики синтеза оксида $Y_3Al_5O_{12}$, спекание керамики на основе данного соединения, изучение свойств полученных порошков и керамик.

Порошковый образец получали методом соосаждения. К смеси водных растворов солей $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ добавляли 5%-ный раствор NH_4OH. Полученный осадок высушивали при 90 °С и поэтапно нагревали до 1000 °С. Фазовый состав полученного соединения определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu LabX XRD-6000. Продукт получился монофазным, структура граната была реализована (пр.гр. Ia3d).

Керамику на основе оксида $Y_3Al_5O_{12}$ получали методом Spark Plasma Sintering (SPS) на установке Dr. Sinter Model-625, который состоит в высокоскоростном нагреве порошкового материала путем пропускания импульсов постоянного тока через образец и пресс-форму с одновременным приложением гидростатического давления. В ходе исследования изучили микроструктуру керамики, ее механические свойства.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 16-13-10464.

Список литературы

[1] Suárez, M., Fernández, A., Menéndez, J.L., Torrecillas, R. // J. Nanomat. – 2009. – V. 2009. - № 20.

[2] Wen L., Sun, X., Xiu Z., Chen S. Tsai C.-T. // J. of the European Ceramic Society. 2004. V. 24. Iss. 9. P. 2681-2688.

[3] Tomilin, S.V., Lizin, A.A., Likinykh, A.N., Lishits, T.S. // Radiochemistry. – 2011. – V. 53. - № 2. - P. 186-190.

[4] Lishits, T.S., Lizin, A.A., Zhang, J.M., Ewing, R.C. // Geol. Ore Dep. – 2010. – V. 52. - № 4. - P. 267-278.

[5] Golovkina, L.S., Orlova, A.I., Nokhrin, A.V., et al. // Advances in Ceramic Science and Engineering (ACSE). - 2013. - V. 2. - Iss. 4. - P. 161-165.

[6] Potanina, Ekaterina, Golovkina, Ludmila, Orlova, Albina, et al. // J. Nucl. Mat. - 2016. - V. 476. - P. 93-98.

[7] Cocuaud, N., et al. // Proc. Conference GLOBAL'97, Japan, Yokohama Oct 5–10, 1997.

[8] Chauvin, N., et al. // J. Nucl. Mater. - 1999. - V. 274. - P. 105-111.

[9] Neeft, E.A.C., et al. // J. Nucl. Mat. - 1999. - V. 274. - P. 78-83.

Neeft, E.A.C., et al. // J. Nucl. Mat. - 2003. - V. 320. - P. 106-116.

Электропроводность и структурные особенности материалов на основе молибдата кальция

Пьянкова Д.В., Михайловская З.А.
Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: dianapyankova@gmail.com

Материалы на основе молибдата кальция обладают совокупностью ценных функциональных характеристик: микроволновая диэлектрическая проницаемость, кислородно-ионная проводимость и люминесценция.

Объектами данного исследования стали твердые растворы на основе молибдата кальция: $Ca_{1-1.5x}Bi_xMoO_4$ и $Ca_{1-1.5x}Bi_{0.8x}MoO_4$ (x=0.05, 0.1), синтезированные по стандартной керамической технологии.

Согласно РФА все образцы являются однофазными, кристаллизуются в тетрагональной симметрии (пр.гр. $I4_1/a$ (88)). Дефицитные по висмуту составы ($Ca_{1-1.5x}Bi_{0.8x}MoO_4$) имеют большие параметры кристаллической решетки, чем $Ca_{1-1.5x}Bi_xMoO_4$, несмотря на то, что висмут обладает большим кристаллографическим радиусом ($r(Bi^{3+})$=1.17 Å) по сравнению с кальцием $r(Ca^{2+})$=1.0 Å. Возможным объяснением данного факта может явиться наличие разупорядочения в подрешетке кислорода или искажение металл-кислородных полиэдров вследствие появления дополнительных катионных вакансий. Методом импедансной спектроскопии исследована электропроводность данных образцов с целью установления зависимости электропроводности от структурных особенностей образцов.

Висмут-дефицитные образцы проявляют большую электропроводность по сравнению со стехиометрическими составами, что может быть связано с большей подвижностью кислорода при увеличении объема элементарной ячейки (см. рис.1 для составов $Ca_{0.925}Bi_{0.04}MoO_4$, $Ca_{0.925}Bi_{0.05}MoO_4$, $Ca_{0.85}Bi_{0.08}MoO_4$, $Ca_{0.85}Bi_{0.1}MoO_4$).

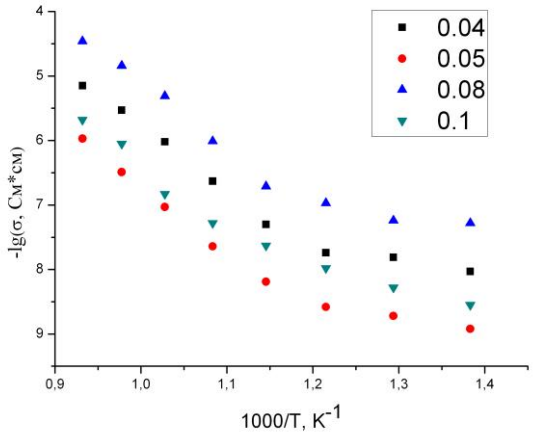


Рис. 1. Зависимость электропроводности от температуры.

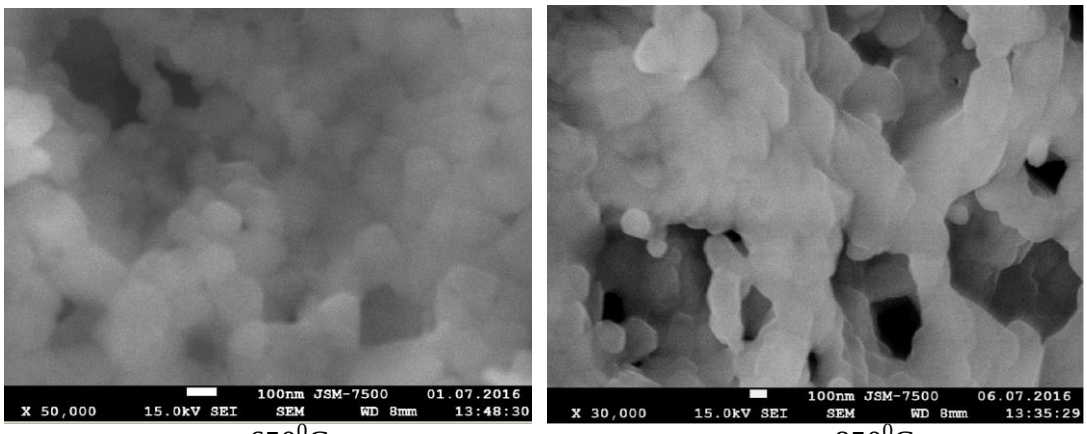
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-33-60026 и гранта Президента МК-7979.2016.3.

Свойства наноразмерного литий-кобальт-цинкового феррита

Рябова М.Ю., Скуднев В.Ю., Гиренко Е.Е., Каликинцева Д.А., Бузько В.Ю.
Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
E-mail: zon_click@mail.ru

Литий-кобальтовые ферриты являются перспективными магнитными материалами для различных приложений. Литий-кобальт-цинковые ферриты имеют высокий потенциал применений по экономической причине из-за возможности замещения части ионов кобальта без значительного снижения магнитных характеристик, однако практически слабо изучены. Нами были синтезированы и изучены образцы наноразмерного литий-кобальт-цинкового феррита состава $Li_{0.35}Co_{0.35}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ (LCZFO), полученные двумя различными методами синтеза ферритов: пирохимическим нитрат-мочевинным методом и глицинатным золь-гель методом. Полученные образцы LCZFO принадлежали к семейству кубических шпинелей согласно данным рентгеновской порошковой дифракции и ИК-спектроскопии.

Обнаружено, что образцы LCZFO, синтезированные пирохимическим нитрат-мочевинным методом, при соотношении горючее/окислитель=1,1/1, состоят из хорошо ограненных индивидуальных наночастиц средним размером 53±14 нм. Кратковременный одночасовой отжиг на воздухе при температурах от 500 до 850^{0}C позволяет контролировать рост наночастиц LCZFO. Так при отжиге при 650^{0}C и 850^{0}C средний размер наночастиц LCZFO составляет 91±18 и 139±24 нм (рис. 1). Наночастицы LCZFO, синтезированные глицинатным золь-гель методом аморфны и имеют средний размер около 18±3 нм.



650^{0}C 850^{0}C

Рис. 1. Микрофотографии полученного пирохимическим нитрат-мочевинным методом LCZFO с 1 часовым отжигом при различных температурах

Изучение магнитных характеристик наноразмерных образцов LCZFO методом ферромагнитного резонанса показало, что размер наночастиц сильно влияет на характеристики спектров ФМР. Образцы LCZFO полученные при отжиге в диапазоне 600-650^{0}C имеют наилучшие магнитные характеристики.

Свойства наноразмерного литий-никель-цинкового феррита

Рябова М.Ю., Скуднев В.Ю., Мироненко А.А., Коротких О.В., Бузько В.Ю.
Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
E-mail: zon_click@mail.ru

Литий-основанные ферриты являются перспективными магнитными материалами для обеспечения электромагнитной совместимости радиоэлектронных устройств на границе УВЧ- и СВЧ-диапазонов, однако их свойства слабо изучены. Известно, что магнитные параметры литий-основанных ферритов сильно зависят от размера наночастиц и их морфологии.

Нами были синтезированы и изучены образцы наноразмерного литий-никель-цинкового феррита состава $Li_{0.35}Ni_{0.35}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ (LNZFO), полученные различными тремя методами синтеза ферритов: пирохимическим нитрат-мочевинным методом, цитратным золь-гель и глицинатным золь-гель методом. Полученные образцы LNZFO принадлежали к семейству кубических шпинелей согласно рентгеновской порошковой дифракции и ИК-спектроскопии.

По данным сканирующей электронной микроскопии образцы LNZFO, синтезированные пирохимическим нитрат-мочевинным методом, в зависимости от соотношения горючее/окислитель, режима нагрева и горения реакционной смеси состоят из наночастиц средним размером от 35 до 105 нм. При этом рост температуры во фронте горения приводит к получению наночастиц большего размера с высокой степенью агломерации, но относительно низкой пористостью (>25%). Для образцов LNZFO, получаемых классическим цитратным золь-гель методом с длительным созреванием золя с последующим термолизом твердого воздушно-сухого металлокомплексного геля, средний размер наночастиц составляет 110±45 нм. При термолизе высоковязкого цитратного золь-геля средний размер получаемых наночастиц LNZFO уменьшается до 60±23 нм, но пористость образцов достигает 65%. Использование глицинатного золь-гель метода с контролем созревания металлокомплексного геля и управлением его превращением в низкоплотностный пенообразный гель позволяет получать ультрадисперсные образцы LNZFO со средним размером наночастиц от 15 до 25 нм с низкой степенью агломерации, но крайне высокой пористостью до 87%.

Изучение магнитных характеристик наноразмерных образцов LNZFO методом ферромагнитного резонанса показало, что размер наночастиц и их морфология сильно влияют на характеристики спектров ФМР. Резонансная частота ФМР для разных образцов LNZFO отличается на 0,6-0,9 ГГц. Ширина линии сигнала ФМР для нанопорошков LNZFO более сильно зависит от морфологии наночастиц, чем от их размера. Образцы LNZFO с высокой степенью агломерации наночастиц показывают значения ширины линии ФМР в 1.8-2.3 раза большие, чем для образцов с близким размером наночастиц и низкой степенью агломерации. По-видимому, это связано с интенсивными обменными взаимодействиями между магнитными центрами в образцах LNZFO с высокой степенью агломерации наночастиц.

Фосфаты $Ca_{0,5(1+x)}Zr_{2-x}Fe_x(PO_4)_3$ со структурой NZP. Синтез, характеризация, тепловое расширение

Савиных Д.О.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: savinyhdmitry@mail.ru

Фосфаты – структурные аналоги $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP) привлекают внимание в качестве материалов с малым и регулируемым тепловым расширением [1-3]. $Ca_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$ относится к классу малорасширяющихся при нагревании материалов ($\alpha_{ср}$=-0,3 [4]). Это объясняется специфическим поведением NZP фосфатов при нагревании: расширение-сжатие вдоль разных кристаллографических направлений. При создании материалов, устойчивых к тепловым стрессам, важными являются не только низкое значение среднего коэффициента теплового расширения, но и малая анизотропия теплового расширения. Согласно кристаллохимическому подходу, описанному в [5] уменьшение абсолютных значений линейных коэффициентов и, как следствие снижение анизотропии теплового расширения может быть достигнуто путем замещения катионов в позиции полсти структуры (позиция Na) на катионы с большим ионным радиусом, либо в позиции каркаса (позиция Zr) на катионы с меньшим ионным радиусом.

В рамках настоящей работы проведено кристаллохимическое моделирование фосфатов со структурой NZP вида $Ca_{0,5(1+x)}Zr_{2-x}Fe_x(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 1,25$), в которых, в соответствии с описанным подходом, катионы циркония частично замещены на катионы железа, обладающие меньшим ионным радиусом. Соединения синтезированы золь-гель методом с использованием этилового спирта в качестве высаливателя и охарактеризованы методами: РФА, ДСК, ИК-спектроскопии и высокотемпературной рентгенографии.

Полученные индивидуальные соединения и твердые растворы кристаллизовались в ожидаемой структуре типа $NaZr_2(PO_4)_3$, гексагональная сингония, пр. гр. $R\bar{3}$. В ряду происходит монотонное уменьшение параметров элементарной ячейки с ростом значений x. По данным высокотемпературной рентгенографии полученные соединения относятся к мало- или среднерасширяющимся материалам. При увеличении содержания железа в составе соединений наблюдается уменьшение абсолютных значений линейных коэффициентов и анизотропии теплового расширения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда: грант РНФ, Проект 16-13-10464 «Перспективные керамические материалы с улучшенными и регулируемыми служебными характеристиками: разработка, синтез, изучение», 2016-2018 гг.

Список литературы

[1] Oikonomou P., Dedeloudis Ch., Stournaras C.J., Ftikos Ch. // Journal of the European Ceramic Society. 2007. V. 27. P. 1253-1258.

[2] Орлова А.И., Самойлов С.Г., Казанцев Г.Н. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 464-471.
[3] Орлова А.И., Хайнаков С.А., Иванова А.С. и др. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 1. С. 64-71.
[4] Орлова А.И., Канунов А.Е., Самойлов С.Г. и др. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 2. С. 185-190.
[5] Петьков В.И., Орлова А.И. // Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 10. С. 1177-1188.

Фазообразование и строение фосфатов $Ln_{⅓}Ti_2(PO_4)_3$

Седов В.А., Шварев Р.Р.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: rus.shwarev@yandex.ru, sedov.domasniy@yandex.ru

Получение и изучение новых веществ являются одними из приоритетных направлений в химии. Такие свойства веществ, как высокая химическая, термическая и радиационная устойчивость, в сочетании с ультрамалым тепловым расширением важны для приборостроительной и машиностроительной промышленности, а материалы, обладающие этими свойствами, пользуются огромным спросом. К таким веществам относятся фосфаты структурного типа $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP). Введение в состав NZP-соединений редкоземельных элементов (Ln – Y, La–Lu) позволяет разрабатывать устойчивые материалы, обладающие ионной проводимостью и ценными люминесцентными характеристиками.

Целью настоящей работы является синтез и исследование строения двойных фосфатов $Ln_{⅓}Ti_2(PO_4)_3$ (Ln – Y, La, Ce, Pr, Eu, Gd, Ho).

Фосфаты синтезированы методом Печини (золь-гель синтез с использованием органических реагентов – этиленгликоля и лимонной кислоты). Реакционные смеси высушивали при 90–350°C, диспергировали и подвергали ступенчатому отжигу при температурах 600−900°C. Полученные образцы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (дифрактометр Shimadzu LabX XRD-6000), инфракрасной спектроскопии (ИК-Фурье-спектрофотометр Shimadzu FTIR-8400S). Химический состав фосфатов подтвержден методом электронно-зондового микроанализа на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7600F.

При синтезе методом Печини однофазные NZP-соединения удалось получить только в случае фосфатов, включающих сравнительно крупные ионы редкоземельных элементов (La, Ce, Pr, Eu, Gd). Однофазные продукты образуются при 700−780°C и устойчивы до температур не ниже 850°C. Y- и Ho-соединения удалось синтезировать только с использованием прессования со

спекающими добавками. Показано, что добавка 2% ZnO оказывает заметное влияние на их фазообразование уже при 700°C, а длительный отжиг при 700−750°C приводил к получению однофазных NZP-фосфатов.

Рентгенограммы всех полученных образцов $Ln_{⅓}Ti_2(PO_4)_3$ (Ln – Y, La, Ce, Pr, Eu, Gd, Ho) проиндицированы с использованием данных о структурном аналоге $La_{⅓}Ti_2(PO_4)_3$, анализ рентгенограмм в соответствии с законами погасания полученных наборов рефлексов показал, что изученные соединения кристаллизуются в пр. гр. $R\bar{3}$. Данные ИК-спектроскопии подтвердили отсутствие в образцах рентгеноаморфных примесей. Химический состав фосфатов по данным микрозондового анализа соответствовал теоретическому.

Согласно полученным результатам, строение изученных фосфатов $Ln_{⅓}Ti_2(PO_4)_3$ отличается от сверхструктур, наблюдаемых для двойных NZP-фосфатов $Ln_{⅓}Zr_2(PO_4)_3$ (пр. гр. $P\bar{3}$ и $P\bar{3}c$). Для подтверждения симметрии титансодержащих фосфатов проведено структурное исследование $Pr_{⅓}Ti_2(PO_4)_3$ и $Gd_{⅓}Ti_2(PO_4)_3$ методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии. Оба изученных фосфата изоструктурны, но для $Pr_{⅓}Ti_2(PO_4)_3$ наблюдалась бóльшая степень искажения каркасобразующих полиэдров TiO_6 и PO_4, чем для $Gd_{⅓}Ti_2(PO_4)_3$, что можно объяснить более значительной деформацией NZP-структуры при вхождении в полости более крупных (по сравнению с Gd^{3+}) ионов Pr^{3+}. Таким образом, с увеличением размера иона Ln^{3+} от 0.94 Å (для Gd^{3+}) до 0.99 Å (для Pr^{3+}) возрастает и степень искажения каркасобразующих полиэдров, хотя NZP-структура при этом остается устойчивой.

В целом, полученные данные подтверждают высокую структурную гибкость NZP-каркаса при включении в его полости ионов различного размера.

Синтез $CuNb_3O_8$ методом сверхкритического флюидного антисольвентного осаждения (SAS) с использованием сплава Nb-Cu в качестве предшественника

Смирнова К.А.[1], Дробот Д.В.[1], Никишина Е.Е.[1], Лебедева Е.Н.[1], Светогоров Р.Д.[2]

[1]*Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий, Москва, Россия*

[2]*НИЦ «Курчатовский Институт», Москва, Россия*

E-mail: smirnova_xenia@mail.ru

Сверхкритические флюидные технологии (СКФТ) – новое молодое направление, реализуемое с применением сверхкритических флюидов (СКФ) в качестве технологических сред. СКФТ ориентированы на использование сверхкритического диоксида углерода (СК-CO_2), который не токсичен, не горюч, не взрывоопасен и к тому же дешев и доступен. Достоинствами СКФТ являются гибкость метода, мягкие условия микронизации и управление

основными физико-химическими параметрами за счет изменения температуры и давления.

Метод SAS используется для получения наноразменых частиц веществ малорастворимых или нерастворимых в сверхкритических растворителях. Процесс получения новой фазы в нано- и микродисперсной форме основан на принципе, согласно которому разделение фаз происходит при изменении природы растворителя, в котором уже было растворено подлежащее осаждению соединение. В процессе смешения раствора микронизируемого вещества с флюидом существенно понижается растворяющая способность растворителя, за счет растворения растворителя в сверхкритическом флюиде. СКФ, в свою очередь, выступает в качестве антирастворителя по отношению к растворенному веществу. Новая фаза образуется экстремально быстро

Одним из перспективным направлением является получение бинарных оксидов на основе меди, которые используются в качестве полупроводников и обладают преимуществами по сравнению с другими известными оксидами p-типа.

Так, используя технологию SAS, получен ниобат меди (I), используя сплав Nb-Cu в качестве предшественника. Полученное соединение $CuNb_3O_8$ было охарактеризовано комплексом современных методов анализа (ХА, ДТА, РСтА, ИК, ПЭМ, гранулометрия).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №15-03-04436.

Получение топлива из CO_2

Старикова Т.Н., Буланова Т.В.
Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, Кемерово, Россия
E-mail: tastar14@mail.ru

Чтобы превратить CO_2 в топливо, нужно у молекулы углекислого газа отобрать один атом кислорода. Тогда углекислый газ превратится в угарный газ CO. Далее из него можно синтезировать различные органические молекулы, в том числе и жидкое топливо. Это открывает перед углекислым газом нефтехимические перспективы.

Чтобы утилизировать остатки углекислого газа, необходим катализатор с определенной внутренней структурой и химическим составом, т. е. катализатор, нанесённый на пористую поверхность, и чтобы у пор при этом был определённый размер, то тогда катализатор сможет заработать в полную силу.

Чтобы создать такой катализатор, согласно исследованиям, подойдет электропроводящий материал в качестве подложки, и нанести на него слой из полистирольных шариков диаметром около 200 нанометров. После этого пустоты, оставшиеся в пространстве между шариками, заполнить атомами

серебра. Далее, чтобы получить пористую структуру (субстрат), нужно убрать из материала все шарики, оставив в целости оставшуюся структуру, т. е. удалить полистирол и на поверхности электрода получится ячеистая структура из серебра с «сотами» определённого размера.

Подобный материал хорошо превращает углекислый газ в синтез-газ, причём эффективность и селективность катализатора управляется за счёт размера сот: если использовать полистирольные шарики большего размера, то после реакции получится один состав продуктов, а если меньшего - то другой.

В качестве источника энергии для превращения одного газа в другой предполагается использовать солнечные или ветряные энергоустановки, так как они не выбрасывают в атмосферу продукты сгорания топлива. В итоге это позволит уменьшить общее количество углекислого газа в атмосфере [1].

Список литературы

[1] Солодова Н.Л., Абдулин А.И. Пиролиз углеводородного сырья. – К.: Казан. гос. технолог. ун – т, 2008. – 239 с.

Получение новых слоистых перовскитов трансформацией фаз Диона - Якобсона

Сыров Е.В., Крашенинникова О.В., Князев А.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: syrov_ev@mail.ru

Семейство фаз Диона – Якобсона относится к классу слоистых перовскитов с общей формулой $A'[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, где A’ = Tl, Cs, Rb, K, Na, Li, NH_4; A = La, Ca, Sr, Ba; B = Ti, Nb, Ta. Типичным представителем семейства является фаза $CsCa_2Nb_3O_{10}$ (n=3). Структура данных соединений представляет собой чередование перовскитоподобных блоков и слоев, состоящих из катионов A’. В отличие от родственных фаз Ауривиллиуса $(Bi_2O_2)[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$ и Руддлесдена – Поппера $A'_2[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, в фазах Диона – Якобсона в слое может находиться только катион со степенью окисления +1.[1]

Интерес к данным соединениям обусловлен возможностью их применения в качестве непрямозонных полупроводников, пьезоэлектриков, сверхпроводников и в качестве фотокатализаторов, способных разлагать органические загрязнители и воду под действием УФ – излучения. Не меньший интерес представляет использование фаз Диона – Якобсона в качестве исходного компонента для получения других слоистых перовскитов. Была разработана система низкотемпературных твердофазных реакций, позволяющих превращать слоистые перовскиты друг в друга (метод «мягкой химии»).[2] Таким образом, исходя из структурных свойств и состава целевой

фазы, можно выяснить состав исходной фазы и последовательность необходимых реакций.

Нами была поставлена задача получения фазы $PbBiLa_2NbTi_2O_{12}$, родственной фазам Ауривиллиуса, попытки получения которой прямым синтезом из оксидов оказались безуспешными. Исходя из метода «мягкой химии», нами была проведена реакция получения такой фазы из фазы – шаблона Диона – Якобсона $KLa_2NbTi_2O_{10}$. Эта реакция представляет собой метатезис с заменой межслойных катионов K^+ на структурные единицы $[PbBiO_2]^+$:

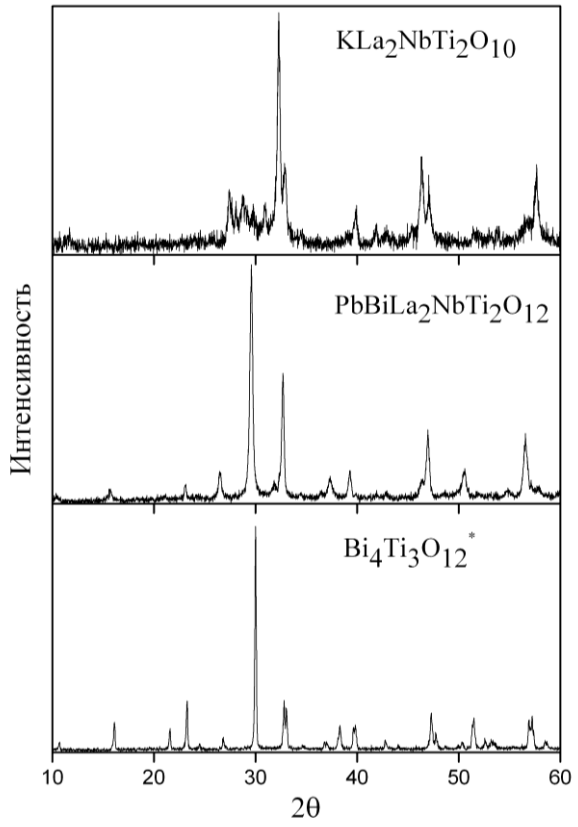


Рис. 1. Рентгенограммы соединений $KLa_2NbTi_2O_{10}$, $PbBiLa_2NbTi_2O_{12}$ и $Bi_4Ti_3O_{12}$* (* – типичный представитель фаз Ауривиллиуса)

$$Bi(NO_3)_3 + NaCl + H_2O \longrightarrow BiOCl\downarrow + NaNO_3 + 2HNO_3$$

$$BiOCl + PbO \longrightarrow PbBiO_2Cl$$

$$KLa_2NbTi_3O_{10} + PbBiO_2Cl \longrightarrow PbBiO_2(La_2NbTi_2O_{10}) + KCl$$

Продуктом такого ионного обмена является слоистый перовскит, родственный фазам Ауривиллиуса, что было подтверждено методом рентгенографии (рис. 1). Таким образом, было получено новое соединение класса слоистых перовскитов с использованием в качестве исходного вещества фазы Диона – Якобсона.

Список литературы

[1] Dion M., Ganne M., Tournoux M. Nouvelles Familles De Phases $M^IM_2^{II}Nb_3O_{10}$ A Feuillets “Perovskites” // Materials Research Bulletin. 1981. Vol. 16. P. 1429-1432.

[2] Shaak R., Mallouk T. Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions // Chemistry of Materials. 2002. Vol. 14. P. 1455-1471.

Получение и исследование порошков и керамик на основе молибдатов Sr и Nd со структурой шеелита

Токарев М.Г.[1], Потанина Е.А.[1], Болдин М.С.[2], Ланцев Е.А.[2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского Национальный исследовательский университет, химический факультет,*
[2] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Научно-исследовательский физико-технический институт, Нижний Новгород, Россия*
E–mail: tockarev.mikhail2015@yandex.ru

В настоящее время в разных научных лабораториях мира ведётся разработка новых методов консолидации радиоактивных отходов. Одним из них является включение радионуклидов в матрицы на основе минералоподобных соединений. Такие соединения обладают высокой изоморфной ёмкостью, устойчивы в широком интервале температур, в расплавах хлоридов щелочных элементов, в водных средах.

Объектами исследования настоящей работы были соединения со структурой шеелита, содержащие в своём составе совместно Sr и Nd (имитатор ПД), и общей формулой $Na_xSr_{1-2x}Nd_xMoO_4$, x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5.

Порошковые образцы получили методом соосаждением из водных растворов с последующей высушиванием при T = 90 °C в течение 10 ч. Образование ожидаемой фазы шеелита происходило при T = 800 °C, при дальнейшем выдерживании образцов при T = 1000 °C изменения в фазовом составе не происходило (по данным РФА).

Фазовую принадлежность исследовали методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра Shimadzu LabX XRD-6000.

Для всех полученных соединений установили зависимости параметров элементарных ячеек от эффективных ионных радиусов структурообразующих катионов.

Керамические образцы $Na_xSr_{1-2x}Nd_xMoO_4$ (x = 0 – 0.5) синтезировали методом Spark Plasma Sintering (SPS) на установке “DR. SINTER model SPS-625 Spark Plasma Sintering System» (SPS SYNTEX INC. Ltd., Япония).

Спекание проводили при T = 850 – 1000 °C. Относительная плотность керамик составила 95 – 99 %. Стадия изотермической выдержки отсутствовала, общее время спекания не превышало 18 мин. По данным РФА, после спекания образцы сохранили свой фазовый состав.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10464 “Перспективные керамические минералоподобные материалы с улучшенными и регулируемыми служебными характеристиками: разработка, синтез, изучение”).

Влияние строения молекул органических химических добавок на кинетику помола клинкера

Флейшер А.Ю., Трус И.Н., Мациевский И.В.
Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», Киев, Украина
E-mail: watrushkoo@mail.ru

Физико-механические свойства цементов улучшают рядом способов, среди которых особо отличают применение поверхностно-активных добавок (ПАВ). К цементам с ПАВ относятся пластифицированные и гидрофобные виды. Пластифицированный цемент – гидравлическое вяжущее, получаемое совместным тонким помолом портландцементного клинкера и гидрофильной ПАВ при обычной дозировке гипса. Для получения гидрофобного цемента используют тот же метод, но гидрофобное ПАВ [1]. Однако, все ПАВ, вводимые при помоле влияют на кинетику процесса. Поэтому целью исследования являлось изучение влияния гидрофильных и гидрофобных ПАВ, которые используются в цементной промышленности, на помол клинкера.

Клинкер контрольный и клинкер с добавками размалывались в лабораторной шаровой мельнице при одинаковых условиях. Эффективность влияния ПАВ оценивалась по остатку на сите № 008 после 1,5 часов помола (табл. 1).

Таблица 1.

Наименование ПАВ	Остаток на сите № 008, масс. %/ Концентрация ПАВ, масс. %			
	0,00	0,05	0,10	0,15
Изопропанол	7,7	6,5	8,2	8,5
Пропиленгликоль	7,7	0,6	0,5	0,0
Этиленгликоль	7,7	2,4	3,9	3,3
Диэтаноламин	7,7	0,8	0,3	0,4
Триэтаноламин	7,7	1,8	1,0	1,1
Алкилбензолсульфонат натрия	7,7	3,3	5,6	7,6
Лауретсульфат натрия	7,7	3,1	1,8	2,0
Олеиновая кислота	7,7	5,0	1,1	2,5

Данные таблицы 1 подтверждают, что на кинетику помола клинкера большое значение оказывает структура молекулы ПАВ, количество и вид функциональных групп, а также концентрация добавки. Наиболее эффективными являются многоатомные спирты и алканоламины, которые содержат гидроксильные и аминогруппы.

Список литературы

[1] Рояк С.М., Рояк Г.С., Специальные цементы (Издание 2-е, переработанное и дополненное) / С.М. Рояк, Г.С. Рояк. – М.: Стройиздат, 1983. – 279 с.

Исследование оптических и люминесцентных свойств стекол системы Ge-Ga-As-Se-Pr (3+)

Филатов А.И.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: fil.l38@yandex.ru

Халькогенидных стекла легированные редкоземельными элементами являются перспективными материалами для создания волоконных лазеров и усилителей, так как обладают широким диапазоном прозрачности (1-12 мкм), высокой механической, термической и химической стойкостью, высокими нелинейными оптическими характеристиками. В [1] показано, что на оптические и люминесцентные свойства активированных халькогенидных стекол оказывают влияние макросостав, химическая природа активатора, его концентрация, а также наличие лимитирующих примесей.

Целью данной работы являлось исследование оптических и люминесцентных свойств халькогенидных стекол системы Ga-Ge-As-Se, изучение их примесного состава, исследование образцов с различной концентрацией активатора (500-3000 ppm).

В работе изучены ИК-спектры пропускания и поглощения образцов стекол системы Ge-Ga-As-Se с содержанием галлия до 5 ат.% в диапазоне длин волн 8000-500 $см^{-1}$, полученные с помощью ИК-Фурье спектрометра TENSOR 27 (Bruker). В спектрах стекол наблюдались полосы примесного поглощения, относящиеся к SeH, OH, GeO и AsO. В ИК- спектрах реперных образцов с различной концентрацией Pr (3+) идентифицированы полосы поглощения ионов Pr (3+) и проведена оценка коэффициента экстинкции Pr, который составил $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ $см^{-1}$/ppm.

На базе ИК-Фурье спектрометра IFS-113v (Bruker) собран стенд для измерения спектров люминесценции в диапазоне длин волн 1,5-10 мкм. Зарегистрированы и изучены спектры люминесценции стекол состава Ge-Ga-As-Se с содержанием примеси Pr (3+) в диапазоне 500-3000 ppm с накачкой волоконным лазером на 1975 нм.

Найдено, что интенсивность люминесценции возрастает линейно при повышении мощности накачки. Наблюдается концентрационное тушение люминесценции при концентрации активатора выше 3000 ppm.

В активированных объемных стеклах обнаружена интенсивная широкополосная люминесценция при 4,7 мкм со временем жизни 5-12 мс.

Список литературы

[1] A. B. Seddon, Z. Tang, D. Furniss, S. Sujecki and T. M. Benson Progress in rare-earth-doped mid-infrared fiber lasers // J. Optical Society of America. 2010. V. 18. №25. P. 26704–26719.

Определение эвтектического состава в трехкомпонентной системе $LiF\text{-}Li_2CO_3\text{-}Li_2SO_4$

Финогенов А.А., Фролов Е.И.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
E-mail: TonyFriman@yandex.ru

Целью исследования являлось изучение трехкомпонентной солевой системы $LiF\text{-}Li_2CO_3\text{-}Li_2SO_4$ (рис. 1) методом ДТА [1] для определения состава и температуры нонвариантной точки. Все двухкомпонентные системы: $LiF\text{-}Li_2CO_3$, $LiF\text{-}Li_2SO_4$, $Li_2CO_3\text{-}Li_2SO_4$ были исследованы ранее [2-4]. Перед исследованием трехкомпонентной системы, были проверены температуры плавления и составы двухкомпонентных эвтектик. В системе ожидается тройная эвтектика. Для экспериментального исследования системы были изучены политермический разрез PL и нонвариантный разрез $LiF - \overline{E} - E$. Результатом проделанной работы, явилось нахождение состава и температуры тройной нонвариантной (эвтектической) точки.

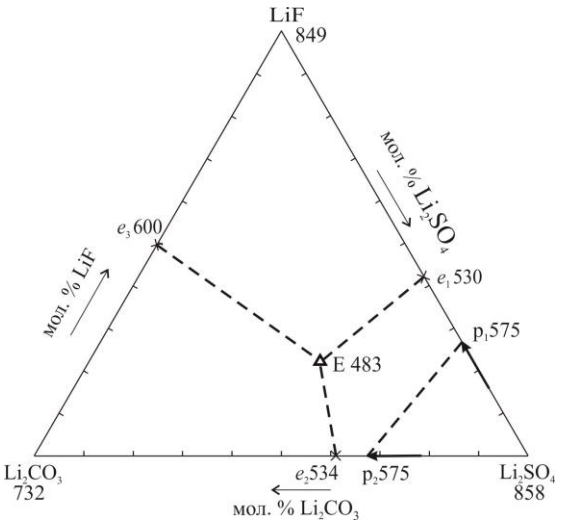


Рис. 1. Треугольник составов системы $LiF\text{-}Li_2CO_3\text{-}Li_2SO_4$

Список литературы

[1] Егунов В.П., Гаркушин И.К., Фролов Е.И., Мощенский Ю.В. Термический анализ и калориметрия: уч. пособ. // Самара: Самарский гос. технический ун-т, 2013. – 457 с.

[2] Диагенов Г.Г., Калиничеко Ф.И. – В кн.: Некоторые вопросы химии расплавленных солей и продуктов деструкции сапропелитов (Иркутск. политехнич. ин-т), Иркутск, Иркутск. книжн. изд-во, 1974, с. 69.

[3] Женых В.Е., Кощеев Г.Н., Научные труды. Вып. 66. Иркутск. Книжн. Изд-во, 1971. с. 5.

[4] Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Петров А.С., Анипченко Б.В. Фазовые равновесия в системах с участием метаванадатов некоторых щелочных металлов. - М.: «Машиностроение-1», 2005. 118 с.

Исследование продуктов жидкофазного окисления неорганических сульфидов в водной среде в присутствии гомогенного катализатора на основе 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-стильбенхинона

Хоанг Х.И.[1], Ахмадуллин Р.М.[2], Ахмадуллина Ф.Ю.[1], Закиров Р.К.[1], Ахмадуллина А.Г.[2]

[1]*Казанский национальный исследовательский технологический университет. Казань, Россия*

[2]*НТЦ "Ahmadullins – наука и технологии". Казань, Россия*

[1]*E-mail:nhochieny@gmail.com*

Обезвреживание сернисто-щелочных стоков (СЩС), содержащих высокотоксичные сульфидные соединения, является одной из актуальных задач для предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. На заводах применяют следующие основные методы очистки СЩС: аэрация и отдувка, карбонизация, электролитическая очиста, окисление, биологическая очистка. Из них наиболее перспективным является метод каталитического окисления токсичных сульфидов кислородом воздуха в безвредные кислородсодержащие сернистые соединения [1]. Основными катализаторами, применяемыми в настоящее время, являются гетерогенные катализаторы, содержащие в качестве активного компонента оксиды и/или гидроксиды, и/или шпинели металлов переменной валентности на полимерном носителе – полиэтилене, полипропилене, полистироле или др. полимере. К недостаткам этого вида катализатора относятся низкая активность, стабильность и неэффективная форма их исполнения. В настоящей работе предложен новый гомогенный катализатор на основе 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-стильбенхинона (далее по тексту стильбенхинон), растворенный в керосиновой фракции.

Как известно [2], окисление сульфидной серы многостадийный процесс. При этом валентность серы изменяется от -2 до +6:

$$S^{2-} \rightarrow S \rightarrow S_nO_6^{2-} \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}.$$

В присутствии катализаторов основными продуктами окисления сульфидной серы являются тиосульфат, сульфит и сульфат натрия [3]. В присутствии гомогенного катализатора на основе стильбенхинона основными продуктами реакции окисления сульфидной серы являются тиосульфат и сульфат натрия (рис. 1).

При этом образующийся сульфат ион является продуктом некаталитического окисления сульфидной серы кислородом:

$$S^{2-}(HS^-) + O_2 \rightarrow SO_4^{2-}$$

Проведенные исследования показали, что промежуточные и конечные продукты окисления сульфидной серы в присутствиие катализатора на основе стильбенхинона не влияют на скорость ее окисления.

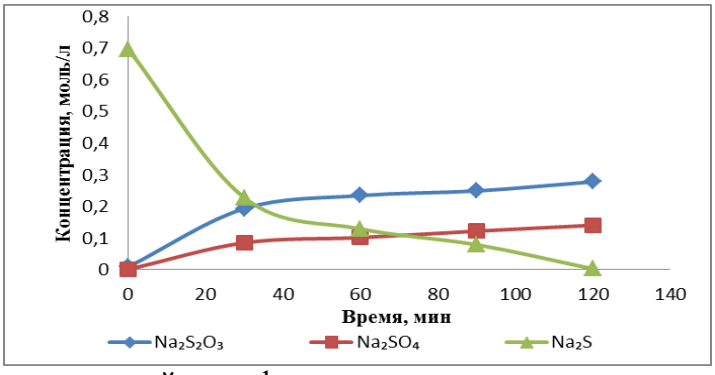


Рис.1. Изменение концентраций сульфида натрия и продуктов его каталитического окисления в присутствии стильбенхинона: температура реакции 90°С, начальная концентрация сульфида натрия 0,7 моль/л, количество стильбенхинона 0,45 г, скорость подачи кислорода 300 $ч^{-1}$, число оборотов мешалки 1400 об/мин, объём керосина 20 $см^3$, объем водного раствора сульфида натрия 40 $см^3$.

Список литературы

[1] Ахмадуллин Р. М., Буй Д. Н., Ахмадуллина А. Г., Самуилов Я. Д. // Кинетика и катализ. Т. 54, № 3, 2013, С. 1–4.

[2] Перлина А.М. Установка малой производительности для очистки и обеззараживания питьевых и сточных вод / А.М. Перлина [и др].- М.: Стройиздат – 1974. – 201 с.

[3] Берне Ф. Водочистка. Очистка сточных вод нефтепереработки. Подготовка водных систем охлаждения / Ф. Берне, Ж. Кордонье.−М.: Химия – 1997. – 288 с.

Синтез и изучение строения фосфатов $RR'_2(PO_4)_3$ (R – элементы в степени окисления +3)

Челюбеев М.Г.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

Одной из важных задач современной неорганической химии и материаловедения является прогноз соединений новых формульных составов, а также разработка на их основе полифункциональных материалов. В частности, фосфаты, имеющие в своем составе катионы d-переходных металлов и лантаноидов (La, Ce, Pr, Nd), находят применение в качестве перспективных люминофоров.

Работа посвящена получению, изучению фазообразования и строения фосфатов, содержащих катионы металлов в степени окисления +3, вида $RR'_2(PO_4)_3$, где R = La, Ce, Pr, Nd, Bi, Sb; R′ = Cr, Fe.

Для получения фосфатов использован метод совместного осаждения солей из водных растворов. Реакционные смеси высушивали при температурах 90 и 130°С, затем диспергировали и подвергали ступенчатому отжигу при

800–1200°C. Фосфат $BiFe_2(PO_4)_3$ был получен в виде монокристалла, выращенного методом охлаждения из расплава.

Синтезированные фосфаты охарактеризованы методами рентгенографии (рентгеновский порошковый дифрактометр Shimadzu Lab XRD-6000) и ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрофотометр Shimadzu FTIR-8400S).

В качестве аналогов для индицирования рентгенограмм был использован $CaMg_2(SO_4)_3$ и предварительные данные рентгеноструктурного анализа монокристалла $BiFe_2(PO_4)_3$.

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что $BiFe_2(PO_4)_3$ имеет кристаллическую структуру с пр. гр. $P6_3/m$, Z = 6, a = 14.3077(5), c = 7.4271(3) Å.

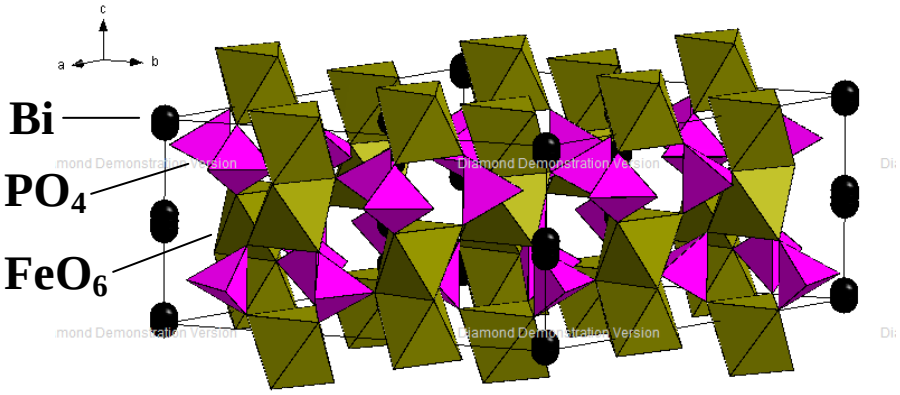


Рис. 1. Фрагмент структуры $BiFe_2(PO_4)_3$.

Для фосфатов $RR'_2(PO_4)_3$, кристаллизующихся в пр. гр. $P6_3/m$ были рассчитаны параметры элементарной ячейки.

Автор благодарит к. ф.-м. н. Сомова Н.В. за помощь в расшифровке структуры $BiFe_2(PO_4)_3$.

Определение коэффициента разделения и коэффициента молекулярной диффузии примеси бария в селене

Шапошников В.А.
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девятых Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия
E-mail: shaposhnikovva@mail.ru

Коэффициент разделения лежит в основе дистилляционных методов глубокой очистки. Знание величины коэффициента разделения необходимо для оценки эффективности, выбранного дистилляционного метода, для выбора рациональной схемы, режима процесса, оценки размеров конструкции разделительной аппаратуры. Одним из методов определения коэффициента разделения является метод релеевской дистилляции. Данный метод позволяет определять с достаточно высокой степенью точности даже малые значения

разделительного коэффициента. В основе метода релеевской дистилляции лежит формула Релея, с помощью которой по известным экспериментальным данным можно определить эффективный коэффициент разделения. Для определения равновесного коэффициента разделения требуется серия физических экспериментов с достаточно малыми скоростями испарения, чтобы при обработке формулой Релея эффективный коэффициент разделения почти не изменялся, тогда он будет близок равновесному значению. В релеевском методе определения коэффициента разделения в каждом эксперименте требуется отгонять значительное количество смеси; при малых скоростях испарения экспериментальная часть может занять длительное время.

С использованием диффузионной математической модели и знанием нескольких точек эффективного коэффициента разделения, не обязательно близких к равновесному значению, полученных из эксперимента, можно определить равновесный коэффициент разделения, а также коэффициент молекулярной диффузии примеси в жидкости. Для селена с примесью бария в виде *BaO* и BaF_2 из условия минимума среднеквадратичного отклонения теоретической кривой, рассчитанной по диффузионной модели, и данных эксперимента по дистилляции найдены значения равновесного коэффициента разделения $\alpha = 0.015$, коэффициента диффузии $D = 2.5 \cdot 10^{-5}$ см^2/с для примеси бария в виде *BaO* и $\alpha = 0.015$, $D = 1.0 \cdot 10^{-5}$ см^2/с для примеси бария в виде BaF_2. На основе полученных параметров представлены зависимости эффективного коэффициента разделения от скорости испарения, числе Пекле, доли отбора. Представлена аналитическая формула эффективного коэффициента разделения, которая зависит от равновесного коэффициента разделения, скорости испарения, коэффициента молекулярной диффузии, доли отбора, начального уровня жидкой смеси.

Новые метакрилатоуранилаты Sr и Ba

Шимин Н.А., Клепов В.В.
Самарский национальный исследовательский университет имени С.П. Королева, Самара, Россия
E-mail: shiminikita.su@gmail.com

Методом длительного испарения растворов, содержащих UO_3, метакриловую кислоту и оксид стронция (или оксид бария) в мольном соотношении 1:2:16, в изотермических условиях при комнатной температуре были получены кристаллы состава $M_2[UO_2(macr)_3]_4 \cdot 26H_2O$, где M = Sr (**I**) или Ba (**II**), a macr – анион метакриловой кислоты $CH_2C(CH_3)COO^-$. Одна из сложностей синтеза – это быстрая и необратимая полимеризация непредельной метакриловой кислоты, обусловленная фотохимической реакцией и катализирующаяся присутствием в растворе катиона уранила.

Строение полученных кристаллов установлено методом рентгеноструктурного анализа (**РСА**). Определение координационных чисел всех атомов в изученных кристаллах проводили с помощью метода пересекающихся сфер [1]. Координационным полиэдрам (**КП**) атомов урана в структуре **I** и **II** отвечает гексагональная бипирамида UO_8, а уранильные группировки имеют практически линейное и симметричное строение. Экваториальная плоскость КП занята шестью атомами кислорода трех метакрилат-ионов, координированных бидентатно-циклически с типом координации B^{01}. Основной структурной единицей кристаллов **I** и **II** являются одноядерные комплексы $[UO_2(macr)_3]^-$, которые относятся к кристаллохимической группе $AB^{01}{}_3$ ($A = UO_2^{2+}$, $B^{01} = macr^-$) комплексов уранила [2].

Методом пересекающихся сфер были изучены КП MO_n двух кристаллографических сортов стронция и двух кристаллографических сортов бария. Установлено, что Sr1 и Sr2 образуют, соответственно, КП SrO_9 и SrO_{13}, а Ba1 и Ba2: BaO_{11} и BaO_{16}.

Изученные кристаллы были исследованы на ИК Фурье спектрометре. Полученные данные согласуются с результатами РСА.

Список литературы

[1] Сережкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.

[2] Сережкин В.Н., Полынова Т.Н., Порай-Кошиц М.А. // Координац. химия. 1995. Т. 21. № 4. С. 253.

Синтез, строение и тепловое расширение арсенатов и арсенат-фосфатов циркония и щелочноземельных металлов

Шипилов А.С.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

E-mail: as-shipilov@yandex.ru

В последние десятилетия активно изучаются соединения с тетраэдро-октаэдрическими каркасами, описываемые общей формулой $A_xE_2(TO_4)_3$, где A − обычно щелочной или щелочноземельный элемент, E − поливалентный элемент (Zr, Ti, Fe и др.), T – анионобразующий элемент (фосфор, кремний и др). Эти соединения характеризуются высокой ионной проводимостью, каталитической активностью, малым тепловым расширением. Конкретным примером могут служить соединения со структурой $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP) или $Sc_2(WO_4)_3$ (SW), среди них многочисленные фосфаты или силикаты с переменным катионным составом охарактеризованы сравнительно детально. В то же время данные о сложных арсенатах и смешанных фосфатах, относящиеся

к структурному типу NZP или SW, в том числе об их теплофизических свойствах, остаются крайне ограниченными.

Цель настоящей работы – синтез арсенатов $A_{0.5}Zr_2(AsO_4)_3$ и арсенат-фосфатов $A_{0.5}Zr_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ с A = Mg, Ca, Sr, Ba, уточнение их структуры и изучение термического поведения.

Индивидуальные соединения и твердые растворы были синтезированы золь-гель методом из растворов солей соответствующих щелочноземельных металлов, оксихлорида циркония, мышьяковой и фосфорной кислот. Гели высушивали при 90°C и подвергали термообработке при 600–850°C до завершения синтеза. Продукты были изучены методами рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии и рентгеновского микроанализа. Работа выполнена с помощью оборудования фирмы Shimadzu.

В рядах $A_{0.5}Zr_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ с A = Ca, Sr, Ba, образовывались индивидуальные фосфаты ($x = 0$), арсенаты ($x = 3$) и неограниченных твердые растворы ($0 < x < 3$) со структурой типа NZP. В системе с магнием индивидуальные соединения и непрерывные твердые растворы кристаллизуются в пространственной группе $P2_1/n$ (структурный тип SW) при температуре синтеза 800°C, они устойчивы до 850°C. Кристаллические структуры арсенатов $A_{0.5}Zr_2(AsO_4)_3$ (A = Ca, Ba; $x = 0$) уточняли методом полнопрофильного анализа по данным порошковой рентгенографии.

Тепловое расширение соединений $A_{0.5}Zr_2(AsO_4)_3$ изучено методом высокотемпературной рентгенографии в диапазоне температур от 20 до 800°C. По значениям средних линейных коэффициентов теплового расширения эти арсенаты относятся к классу средне расширяющихся веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-00888).

СЕКЦИЯ 3
Аналитическая химия и экология

Organic-solvent-free extraction systems with phase separation based on antipyrine, sodium sulphate and water for extraction of methal ions microamounts

Degtev M.I., Yuminova A.A., Maksimov A.S.
Perm State National Research University, Perm, Russia
E-mail: aleks3004@list.ru

Stratifying of the most explored extraction system involves in limited solubility of liquids. Aqueous solutions and organic solvents are used as two immiscible phases usually. There are known cases of two liquid phases formation without organic solvent, for example stratifying of an aqueous solution containing the soluble polymer by introduction of inorganic salts in the system [1]. Ammonium sulfate is widely used as cause of phase formation.

Antipyrine (AP) being highly hydrated at the certain critical concentration forms separate organic phase (OPh) by analogy with polyethylene glycol which consists of 53.22% of water. Due to high solubility of AP in water the resulting phase soluble in water too and insoluble in non-polar organic solvents. Necessary condition for the phase formation is the presence of salting-out agent. As salting-out agents can be used well hydratable low-molecular compounds, for example sodium sulphate. Optimal concentration of sodium sulfate is 1 mol/L.

The phase formation process of the extraction system has been studied in details at the preliminary stage of the work. It's depends on the concentration and ratio of reagents, pH of the aqueous phase [2]. Data on the influence of inorganic acids and bases on pH and volume of the organic phase has been also obtained.

Further microamounts extraction of a wide range of elements in the optimal conditions of stratifying of the system AP – Na_2SO_4 – H_2O has been investigated. Determination of the included in the standard components in OPh has been conducted by the inductively coupled plasma atomic emission of using double extraction.

Obtained results indicate efficiency factor of stratifying system AP – Na_2SO_4 – H_2O for microamounts group allocation of indium, scandium, molybdenum, thorium and iron. The phase is not extracted such elements as cobalt, copper, manganese, nickel, antimony, selenium, yttrium, zinc. Further systems research based on antipyrine is promising from the point of view of analytical chemistry due to their operability and safety.

References

[1] Zvarova T.I., Shkinev V.M, Spivakov B.Y., Zolotov Y.A. Solvent extraction in the system of salt aqueous solution - polyethylene glycol aqueous solution // Reports of the USSR Academy of Sciences. 1983. V. 273, №1. P. 107-110.

[2] Yuminova AA. Organic-solvent-free extraction system with phase separation based on antipyrine for extraction of methal ions macro- and microamounts. PhD dissertation (Chemistry). Perm State National Research University, 2016.

Анализ результатов процесса сверхкритического водного окисления

Аетов А.У., Усманов Р.А., Габитов Р.Р., Мазанов С.В.
Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет, Казань, Россия
E-mail: aetovalmaz@mail.ru

Анализ результатов продукта реакции сверхкритического водного окисления (СКВО) и определения его показателя химического потребления кислорода (ХПК) осуществлялся с помощью Анализатора ХПК "Эксперт-003-ХПК" фотометрический с термореактором на 26 проб в соответствии ГОСТу Р 52708-2007.

Ниже приведены результаты процесса СКВО 10% водного раствора уксусной кислоты, в присутствии 30% пероксида водорода, выступающего в качестве окислителя, а также зависимость значения ХПК от времени процесса СКВО (рис.1).

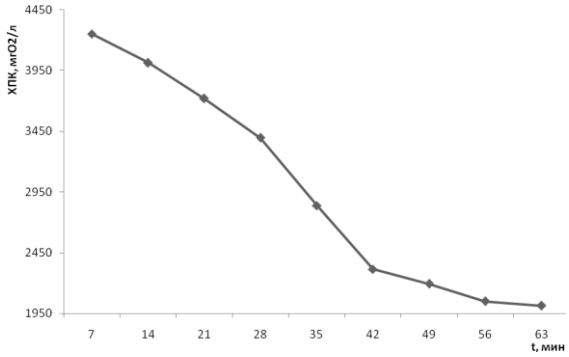


Рис.1. График зависимости показаний ХПК от времени процесса СКВО при Т=723 К и Р=250 Бар.

Из выше приведенного графика можно сделать вывод, что с ростом времени процесса СКВО, значение ХПК уменьшается и стремится к более низкому. При Т=723 К и Р=250 Бар значение ХПК первого образца равняется 4252 мгO_2/л, а последнего образца равняется 2015 мгO_2/л. Проведенный эксперимент показал возможность реализации процесса СКВО в непрерывном режиме с использованием в качестве окислителя перекиси водорода H_2O_2, в том числе и для утилизации промышленных стоков, с целью выделения ценных неорганических соединений и получения воды, пригодной для вторичного использования.

Список литературы

[1] Усманов Р.А., Габитов Р.Р., Л.Х. Мифтахова Л.Х., Гумеров Ф.М. // Вестник Казан. технолог. ун-та. 2013. 17, 1, С. 224-247.

Исследование возможности определения низких концентраций некоторых токсичных и ядовитых веществ с помощью различных аналитических методов

Аристархова Д.В.[1], Мосягин П.В.[2]
[1] *Школа юного исследователя Института прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

Актуальность работы с одной стороны обусловлена необходимостью высокочувствительного контроля токсичных и ядовитых веществ, с другой стороны - слабой изученностью предельных возможностей классических химических и современных инструментальных методов определения следовых количеств данных веществ и корреляции этих возможностей с предельно допустимой концентрацией.

Цель работы – исследовать возможность определения низких концентраций некоторых токсичных и ядовитых веществ с помощью классических химических и современных инструментальных методов.

В результате проведенного исследования установлены предельные возможности идентификации солей ртути, свинца, соединений мышьяка с использованием классического химического анализа, основанного на проведении качественных реакций. Установлено, что использование данного подхода без предварительного концентрирования не позволяет контролировать содержание исследованных аналитов на уровне ПДК.

Изучены возможности газохроматографического определения некоторых аренов, галогенпроизводных углеводородов при использовании различных детекторов (катарометр, пламенно-ионизационный, электронозахватный, масс-спектрометрический детекторы). Показано, что пределы обнаружения исследованных аналитов находятся на уровне нормируемых гигиенических нормативов, а в ряде случаев на один-два порядка ниже ПДК.

Атомно-эмиссионное определение Zn, Cr и Ni в пленкообразующем удобрении на полимерной основе

Белякова И.С., Машин Н.И.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: irinka-0806@mail.ru

Сбалансированность питания биогенными микроэлементами (Zn, Ni, Cr и др.) является одним из факторов обеспечения высоких и качественных урожаев сельскохозяйственных культур. С этой целью в НИИ химии Нижегородского университета предложено использование пленкообразующих микроэлементсодержащих удобрений «Мибас», изготовляемых путем утилизации отходов и применяемых для предпосевной обработки семян [1].

Носителями биогенных элементов в них являются отходы целлюлозно-бумажной промышленности, которые представляют собой природный катионно-обменный полимер, а источниками биогенных элементов промышленные стоки химических и гальванических производств.

При синтезе удобрений, а также их использовании необходим контроль за содержанием в нем введенных биогенных элементов.

В связи с этим, целью настоящей работы является проведение исследований по оптимизации условий и разработки на этой основе методики атомно-эмиссионного определения биогенных элементов (Zn, Ni и Cr) в исследуемом удобрении.

Из-за низкой термической устойчивости исследуемого удобрения проведены исследования по переводу его в устойчивую аналитическую форму с применением минерализации в присутствии азотной кислоты.

Для регистрации спектров использован спектрограф СТЭ-1 со скрещенной дисперсией. Спектры возбуждались в дуговом разряде постоянного тока с использованием генератора УГЭ-4 при силе тока равной 11А. Пробы вводились в разряд из кратера графитового электрода высотой и диаметром, равными 4 мм. Величина межэлектродного промежутка составляла 2 мм. Спектры фотографировались на фотопластинки типа ПФС-03.

Проведены исследования по оптимизации условий определения указанных микроэлементов в матрице: возможности применения модифицирующей добавки для снижения матричного влияния, а также особенностей и величины времени парообразования элементов в процессе возбуждения.

Разработанная методика применена для определения биогенных микроэлементов в исследуемом удобрении. Величина относительного стандартного отклонения в зависимости от определяемого элемента составляет 0,12-0,16. Правильность разработанной методики подтверждена сравнением с данными атомно-абсорбционного анализа.

Список литературы

[1] Крылов Е.А., Машин Н.И., Сироткин Н.И., Туманов А.А., Георгиевский В.И., Ягодин Б.А. Проблемы и перспективы развития агропромышленного комплекса / под ред. Л.Б. Винничек. Пенза, 2014. С. 137.

Обнаружение и определение иодидов в продуктах и фармпрепаратах

Болховская Т.Д.
МАОУ лицей № 38, Нижний Новгород, Россия

Выраженный дефицит йода характерен для регионов Верхнего и Среднего Поволжья. В йододефицитных регионах необходимо употреблять в пищу продукты, богатые этим элементом.

Для обнаружения иода и иодидов предложено использовать тест-полоски, изготовленные из фильтровальной бумаги, пропитанной 1%-ным раствором крахмала в 3%-ном растворе нитрита натрия. Крахмал – известный индикатор на иод. Иод с крахмалом образует соединения внедрения (клатраты) синего

цвета. Иодиды с крахмалом не реагируют. Но присутствующий в бумаге нитрит натрия окисляет иодиды до иода:

$$2NaNO_2 + 2KI + 2H_2SO_4 \rightarrow I_2 + 2NO + K_2SO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

и бумага окрашивается в синий цвет. Для обнаружения иода (иодидов) в морепродуктах некоторое количество их измельчали, заливали небольшим объемом воды, подкисленной серной кислотой до pH 1-2, перемешивали и после некоторого выдерживания каплю раствора помещали на тест-полоску. По аналитическому эффекту судили о присутствии или отсутствии иода в продукте. Аналогично тестировали минеральную воду на содержание иода. Пробу предварительно также подкисляли серной кислотой. Для тестовой оценки содержания йода была приготовлена шкала, с нанесенными каплями раствора иодида калия от 10 до 0.1 мг/л. Использование реакции химического умножения позволяет снизить предел обнаружения.

Для определения иодидов в биологически активных добавках и фармпрепаратах использован метод осадительного потенциометрического титрования. Навеску препарата «Иодомарин», «Иодбаланс», «Антиструмин» помещали в химический стакан, растворяли в дистиллированной воде, погружали электродную пару (аргентитовый индикаторный и хлоридсеребряный электрод сравнения) и титровали стандартизованным раствором нитрата серебра. По полученным данным строили кривую титрования и рассчитывали содержание иодида калия в препаратах.

Научные руководители: к.х.н., доцент ННГУ им. Лобачевского, Кулешова Н.В., заслуженный учитель РФ, учитель химии МБОУ лицея № 38 Венкова С.И.

Список литературы

[1] Павлов А.Н. Экология: рациональное природопользование и безопасность жизнедеятельности. М.: Высшпя школа, 2005 – 343 с.

[2] М. Отто. Современные методы аналитической химии (в 2- томах). Техносфера. 2003. – 416 с.

[3] Ульянс У. Дж. Определение анионов. – М.: Химия, 1982. – 624 с.

Исследование размерных эффектов при электроокислении мочевой кислоты на золотых наночастицах

Бухаринова М.А., Стожко Н.Ю., Брайнина Х.З.
Уральский государственный экономический университет, Екатеринбург, Россия
E-mail:mbuharinova@mail.ru

Мочевая кислота (МК) – биологически важное соединение. Она является конечным продуктом пуринового обмена. Содержание МК в сыворотке крови является диагностическим критерием. Аномальный уровень МК может свидетельствовать о наличии таких заболеваний, как, подагра, гиперурикемия, синдром Лёша-Нихена.

Как известно, электрохимические методы анализа являются весьма чувствительными, точными и эффективными. В настоящее время широкое использование нашли электроды, модифицированные наночастицами золота.

В работе изучены электрохимические процессы окисления МК, диффундирующей из раствора к поверхности немодифицированного стеклоуглеродного электрода(СУЭ) и СУЭ, модифицированного наночастицами золота разного размера. Для этого были синтезированы по методу Туркевича[1] наночастицы золота разного размера (r=5нм, r=20нм). Размерные эффекты при электроокислении МК на золотых наночастицах исследованы в диапазоне потенциалов от +0.2 до +0.7В, в фосфатном буферном растворе, pH=5. Из рис. 1 видно, что потенциал максимального тока электроокисления МК смещается в катодную сторону с уменьшением размера частиц золота. Очевидно, это связано с влиянием свободной поверхностной энергии Гиббса наноструктурированного СУЭ, величина которой гораздо больше, чем у немодифицированного СУЭ [2,3].

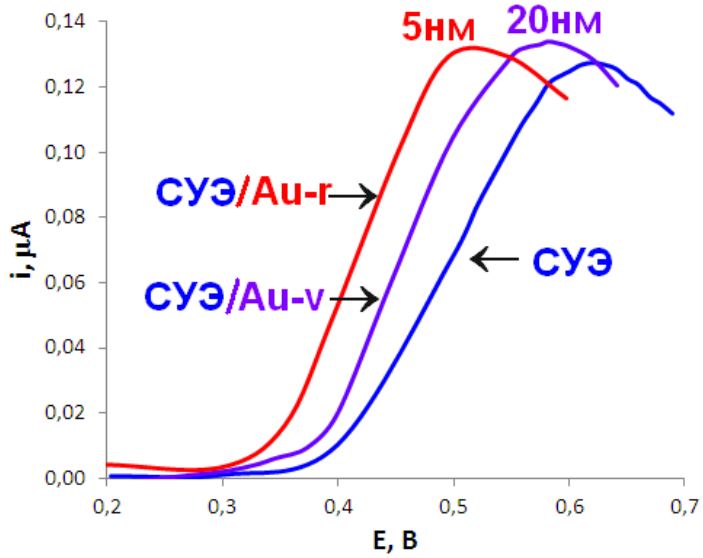


Рис. 1 Экспериментальные вольтамперограммы электрокисления 2×10^{-5} М мочевой кислоты на немодифицированном СУЭ и СУЭ, модифицированном наночастицами золота

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 16-33-00587 мол_а.

Список литературы

[1] Turkevich J., Stevenson P.C., Hillier J. // Journal of Physical Chemistry. 1953. V. 57. P. 670–673.

[2] Brainina Kh.Z., Stozhko N.Yu., Bukharinova M.A., etc. // Journal of Solid State Electrochemistry. 2016. V. 20(8). P. 2323–2330.

[3] Brainina Kh.Z., Galperin L.G., Vikulova E.V., Galperin A.L. // Journal of Solid State Electrochemistry. 2013. V. 17(1). P. 43–53.

Современный уровень загрязнения полихлорированными бифенилами экосистемы акватории Крымского полуострова

Вотинова Т.В., Рогачева Х.П.
ФГБНУ «Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйств», Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: vtv1507@mail.ru

Из-за своей стойкости, способности к биоаккумуляции и устойчивости к деградации полихлорированные бифенилы (ПХБ) представляют собой серьезную угрозу здоровью человека и окружающей среде.

Оценка накопления полихлорбифенилов в воде, отобранной на акватории Крымского полуострова, дана по сумме обнаруженных конгенеров, из которых определяли следующие: 5, 28, 29, 44, 47, 49, 52, 87, 98, 99, 101, 105, 110, 118, 138, 153, 156, 157, 167, 180 (обозначения по системе ЮПАК).

Таблица 1. Концентрации полихлорбифенилов в водной толще Крымского полуострова в различные сезоны 2015 г., нг/л

Горизонт	Весна (апрель)		Весна-лето (май-июнь)		Осень (сентябрь)	
	Диапазон	Средняя	Диапазон	Средняя	Диапазон	Средняя
Крымский полуостров						
Поверхностный	<1.0-31.6	4.5	<1.0-12.5	3.1	<1.0	
10 м	<1.0-24.9	5.2	<1.0-28.9	3.1	<1.0	
Придонный	<1.0-60.7	13.0	<1.0-14.7	3.1	<1.0	

В весенний период 2015 г. концентрации суммы полихлорбифенилов в прибрежной акватории Крымского полуострова варьировали в пределах <1.0-60.7 нг/л, составив в среднем в поверхностном слое 4.5 нг/л, на глубине 10 м - 5.2 нг/л, в придонном слое – 13.0 нг/л (табл. 1). На глубине 50 м средняя концентрация ПХБ была 5.8 нг/л. В пробах воды, отобранных на глубине 200 м на траверзе м. Меганом, концентрации ПХБ находилась ниже предела обнаружения <1.0 нг/л, м. Аю-Даг – 16.0 нг/л, м. Сарыч – 20.2 нг/л. Максимальная концентрация ПХБ (60.7 нг/л) обнаружена в придонном слое по траверзу мыса Прибойного.

В весенне-летний период (май-июнь) загрязнение прибрежной акватории Крымского полуострова снизилось в 2 раза, составив в среднем по акватории 3.1 нг/л. Концентрации суммы ПХБ в этот период находились в пределах <1.0-28.9 нг/л. Отличий в содержании полихлорбифенилов в воде, отобранной на разных горизонтах, не отмечено: средний уровень загрязнения поверхностного, 10-ти метрового и придонного слоев составил одинаковую величину 3.1 нг/л (табл. 1). Наиболее высокая концентрация обнаружена на глубине 10 метров по траверзу м. Аю-Даг. На глубине 200 м ПХБ в весенне-летний период не были зафиксированы - <1.0 нг/л.

В осенний период 2015 г. концентрации ПХБ в воде прибрежной акватории Крымского полуострова находились ниже предела обнаружения <1.0 нг/л (табл. 1).

Энантиоселективность неподвижных фаз на основе меламина

Гайнуллина Ю.Ю., Габдульманова А.Ф., Гареева А.Н.
Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия
E-mail: umashkova@mail.ru

Многие органические соединения способны к спонтанной ассоциации неопределённого числа компонентов с переходом в специфическую фазу, имеющую микроскопическую организацию и зависимые от ее природы характеристики – супрамолекулярную структуру. К таким соединениям относится меламин. Супрамолекулярная структура меламина на поверхности твердых тел хиральна. В связи с этим, представляется интерес, выяснить, как неподвижные фазы на основе меламина ведут себя по отношению к энантиомерам. В настоящей работе предложены новые ХНФ на основе супрамолекулярных сетчатых структур меламина.

В качестве исходного сорбента использовался инертный носитель Inerton NAW (Chemapol, Prague, Czech Republic). Модификатором был меламин. Количество наносимого модификатора составляло 1% от массы инертного носителя. Аналитами выступали лимонены, ментолы, камфены и камфора. В таблице 1 приведены удерживаемые объемы (+) и (-) камфенов, лимоненов, камфоры и ментолов, а также их факторы разделения.

Таблица 1. Удельные удерживаемые объёмы $V°_{g(T)}$, мл/г, и факторы селективности α камфена, камфоры, ментолов и лимоненов на адсорбенте на основе меламина.

T °C	Меламин											
	камфены			*камфора*			*ментолы*			*Лимонены*		
	$V°_{g(T)}$		α	$V°_{g(T)}$		α	$V°_{g(T)}$		α	$V°_{g(T)}$		A
	+	-		+	-		+	-		+	-	
40	5.40	6.30	1.17	-	-	-	-	-		17.3	11.8	1.47
45	2.60	4.00	1.54	-	-	-	-	-	-	12.7	8.3	1.53
50	0.79	0.99	1.25	33.5	32.2	1.04	118.2	119.0	1.01	7.3	6.5	1.12
55	2.10	1.53	1.37	11.5	12.3	1.07	38.9	43.3	1.11	6.1	5.6	1.09
60	0.77	1.82	2.36	10.8	9.8	1.10	45.9	27.7	1.66	5.5	4.7	1.17
65	0.41	0.58	1.41	9.0	6.6	1.36	20.7	19.5	1.06	4.5	4.3	1.05
70	0.80	0.76	1.05	8.7	5.8	1.50	12.7	17.3	1.36	4.1	3.9	1.05
75	0.83	0.92	1.11	5.8	4.7	1.23	10.5	11.9	1.13	3.8	3.7	1.03
80	1.52	0.57	2.67	4.6	3.1	1.48	12.0	22.0	1.83	3.6	3.6	1.00

Экспериментально установлено, что неподвижная фаза на основе меламина показывает высокую энантиоселективность по отношению к камфенам. Фактор разделения составляет α=2.36 при $t=60^0$C. При других температурах селективность также была высока. Камфора на меламине наилучшим образом разделяется при 65-80 °C.

Таким образом, адсорбент на основе меламина обладает высокой селективностью по отношению как к полярным молекулам ментола и камфоры, так и к неполярным лимонену и камфену. Полученные факторы селективности превышают таковые при разделении данных аналитов на циклодекстринах и их производных.

Определение содержания оксигенатов в бензинах методом ИК-Фурье спектроскопии

Глазунов И.А., Фадейкина И.Н.
Государственный университет «Дубна», г. Дубна, Россия
E-mail: glazunov1996@bk.ru, i.fadeikina@yandex.ru

Содержание оксигенатов в бензинах определяется традиционно методами жидкостной хроматографии и инфракрасной спектрометрии. Для количественного определения в бензинах используется метод инфракрасной спектрометрии. Отбор проб на бензозаправках в окрестностях г. Дубны и определение проводили согласно [1].

Определение эфирных групп в пробах бензинов проводилось по построенному градуировочному графику для бутилацетата. Соотнесение известных концентраций компонентов, содержащих С-О-С связи, с площадью пиков представлено в виде градуировочного графика. В снятых спектрах некоторых образцов бензинов присутствуют пики в области 1000 – 1300 $см^{-1}$, характерные для оксигенатов. Заявленная производителем приборная погрешность при использовании данного метода должна составлять не более 5%.

На предмет содержания оксигенатов были проанализированы следующие образцы бензинов (табл.1.).

Таблица 1. Содержание оксигенатов в образцах бензинов с автозаправок г. Дубны.

№	Норма по ГОСТ [3]	92 , %об.	Содержание по паспорту, %об	95 , %об.	Содержание по паспорту, %об
Образец 1	15	-	отсутствие	0,381+/-0,02	1,6
Образец 2		-	0,9	0,202 +/-0,01	Менее 0,17
Образец 3		-	отсутствие	2,103 +/- 0,11	11,5
Образец 4		-	0,2	-	Менее 0,17
Образец 5		-	Менее 0,17	-	Менее 0,17

Определенное содержание оксигенатов оказалось меньше заявленного, даже с учетом погрешности определения. Это косвенным образом подтверждается в исследованиях по определению октанового числа методом определения диэлектрической проницаемости, которое также оказалось заниженным по сравнению с заявленными значениями.

Список литературы

[1] ГОСТ 32338-2013. Бензины. Определение МТБЭ, ЭТБЭ, ТАМЭ, ДИПЭ, метанола, этанола и трет-бутанола методом инфракрасной спектроскопии.
[2] ГОСТ 32513 – 2013. Топлива моторные. Бензин неэтелированный. Технические условия. М.: Стандартинформ. 2014. 15 с.

Определение содержания агрессивных ионов в атмосфере при проведении коррозионных испытаний

Голованова В.А., к.х.н. Новикова Е.А., к.х.н. Тупикова Е.Н.
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», г. Самара, Россия
E-mail: GolovanovaVA@yandex.ru

Коррозионные исследования – это ряд испытаний, которым подвергают тот или иной материал для определения его долговечности в определённых коррозионных условиях. Проведение коррозионных испытаний материалов является неотъемлемой частью производства различных видов изделий, особенно в аэрокосмической отрасли. В соответствии с ГОСТ 9.308-85 коррозионные испытания проводят в атмосфере диспергированного раствора хлорида натрия при 35°С в нейтральной или кислой средах. Для проведения коррозионных испытаний необходимо оценить агрессивность среды, зависящую от содержания коррозионно-агрессивных ионов. Используемые сейчас методы характеризуются малой точностью и низкой экспрессностью.Для решения данной проблемы проведена разработка методики определения ионовв коррозионно-агрессивных атмосферах различного происхождения.

Для создания атмосфер с коррозионно-активными компонентами была разработана и собрана оригинальная установка, позволяющая получать среды с варьируемым содержание ионов в газовой фазе. В закрытой ёмкости при комнатной температуре с помощью ультразвукового генератора диспергировали водный раствор хлорида натрия заданной концентрации.

Работа включала два этапа. Первый этап заключался в подборе условий отбора газовой пробы с одновременным проведением концентрирования, в результате которого выбран оптимальные режим работы установки и объем отбираемой газовой фазы.

Второй этап заключался в оптимизации проведения анализа полученных концентратов. Определение содержания ионов водных экстрактов проводили методами кондуктометрии и капиллярного электрофореза. Сравнительная оценка проводилась по следующим показателям: точность определения, чувствительность, селективность/универсальность, экспрессность. Первый способ имеет преимущество только при анализе однокомпонентных растворов. В случае многокомпонентных растворов получаемое значение содержание ионов может служить для общей оценки коррозионной активности. Для более точного и представительного анализа рекомендовано использование капиллярного электрофореза.

Восстановление сорбентов, используемых в системе очистки воды методом химии высоких энергий

Гусев Г.И., Гущин А.А., Курачева Н.М., Демьяновская А.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: grisha.gusev.05@mail.ru

К одним из приоритетных загрязнителей поверхностных и подземных вод относятся нефтепродукты (НП). Удаление НП из воды является сложной задачей в связи с «жесткими» нормативным требованиям [1]. Одним из эффективных методов очистки сточных вод от органических соединений является адсорбционный метод [1, 2], к достоинствам которого, относятся высокая эффективность (до 99,9 %), возможность очистки сточных вод многокомпонентных смесей, а также рекуперация этих веществ [3]. Одной из проблем, с которыми сталкиваются при использовании сорбционных методов очистки является высокая стоимость регенерации сорбентов. Поэтому целью работы является изучение возможности обработки сорбентов в диэлектрическом барьерном разряде.

В качестве сорбента использовался диатомит. Исследование включало предварительное загрязнение исходного сорбента модельным раствором НП в динамических условиях, при помощи пропускания 100 мл модельного раствора с концентрацией нефтепродуктов 90 мг/л, и его последующую обработку в ДБР (параметры обработки: Мощность, вкладываемя в разряд – 2.4 Вт/м^3, время обработки 1 мин, расход плазмообразующего газа 1 л/мин). В ходе экспериментов определялась сорбционная ёмкость сорбента по НП до и после загрязнения, а также эффективность десорбции после обработки в плазмохимическом реакторе при изменении массы обрабатываемого сорбента.

Было установлено, что при обработке 2-5 грамм сорбента эффективность деструкции НП достигает 97 %, а сорбционная емкость сорбента увеличивается в 2.4 раза (начальная сорбционная емкость – 1.44 мг/г, 3.44 мг/г поле обработки). На эффективность процесса десорбции влияет масса и толщина слоя сорбента, помещенного в реактор. При увеличении массы обрабатываемого сорбента, эффективность его регенерации снижается, т.к. обработка происходит лишь на поверхности сорбента, и времени обработки не хватает для диффузии активных частиц в слой сорбента.

Список литературы

[1] Хаскельберг М.Б., Шиян Л.Н., Корнев Я.И. // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 319. №3. С. 146.
[2] Митрюшкина К.П. Охрана природы. Справочник. М.:Агропромиздат, 1987.С. 267.
[3] Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. С. 168.
[4] ПНД Ф 14.1:2:4.128-98 Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных, питьевых, сточных вод на анализаторе воды “Флюорат-02” (М 01-05-2012).

Исследование характеристик сорбентов, используемых при очистке сточных вод от нефтепродуктов

Гусев Г.И., Гущин А.А., Курачева Н.М., Демьяновская А.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: grisha.gusev.05@mail.ru

Одной из важных экологических областей в индустриальных условиях настоящего времени является разработка научно-практических основ новых эффективных технологий использования сорбционного метода обезвреживания промышленных и бытовых стоков.

Важной задачей является подбор сорбентов для сорбции нефтепродуктов (НП). В качестве сорбентов в настоящее время используют сорбенты естественного и искусственного происхождения. Определение свойств сорбентов и подбор сорбентов для адсорбционной очистки, а также регенерация сорбентов новыми методами является основной задачей наших исследований.

В работе нами были определены такие сорбционные свойства как водопоглощение и насыпная плотность у 12 сорбентов различного состава, представленного в (табл. 1).

Таблица 1. Состав сорбентов.

Название	Состав	Название	Состав
Соннет сорб	торф 85 %	МГС-сорб	SiO_2 (47-50 %), Al_2O_3, Fe_2O_3
Ol-Ex 82	полиуретан 90 %	СМД-Сорб	SiO_2 (92 %) Al_2O_3 (6 %).
СЦН-сорб	целлюлоза 95 %	Цеолит	SiO_2 (70 %), Al_2O_3 (13,1 %).
Эколан	целлюлоза	Шунгит	C (26-30%), SiO_2 (37,2 %)
ЦТР-сорб	SiO_2 (75-80 %), Al_2O_3	Ol Ex HARD	глинистый сланец, Al_2O_3
Ol-Ex All Wetter	полиуретан 70 %	ВСТ-Сорб	вермикулит

Водопоглощение определялось отношением массы поглощенной воды к массе сорбента, потраченного на сорбцию. Максимальное значение водопоглощения наблюдается для сорбента СЦН-Сорб (11,389 г/г). Сорбент Ol-Ex Hard практически не поглощал воду (водопоглощение 0,18 г/г).

Насыпная плотность сорбентов определялась весовым методом [1]. В результате наибольшей насыпной плотностью обладают сорбенты Ol-Ex Hard (1500 кг/м^3), МГС-Сорб (1100 кг/м^3), цеолит (710 кг/м^3). Наименьшей насыпной плотностью обладают сорбенты СЦН Сорб (50 кг/м^3), ВСТ Сорб (112 кг/м^3), Ol-Ex 82 (150 кг/м^3). Оптимальным сорбентом для сорбции нефтепродуктов из сточных вод является сорбент Ol-Ex Hard, обладающий наибольшей наыпной плотностью и величиной водопоглощения.

Список литературы

[1] Андрианов Е.И. Методы определения структурно-механических характеристик порошкообразных материалов. М.: Химия, 1982. 256 с.

Флокулирующая активность акриламидных (со)полимеров в солевых средах

Давлюд Д.Н., Воробьёв П.Д., Шестак И.В.
Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск
E-mail: dashechka09@gmail.com

Флокулирующая активность полимеров зависит от ряда факторов: природы и количества добавляемого реагента, его молекулярной массы и заряда, характера поверхности частиц дисперсной фазы и природы дисперсионной среды, условий и механизма адсорбции и т.д. Присутствие в системе электролитов оказывает влияние как на параметры двойного электрического слоя частиц дисперсной фазы и, как следствие, на седиментационную устойчивость дисперсии, так и на конформационное состояние макромолекул флокулянтов, особенно полиэлектролитов. Увеличение концентрации соли в системе, как известно, приводит к сжатию двойного электрического слоя, уменьшению электрокинетического потенциала поверхности и снижению агрегативной устойчивости дисперсии. Таким образом, в солевой среде возникают первичные агрегаты из частиц дисперсной фазы, что облегчает процесс флокуляции под воздействием полимера. С другой стороны, препятствием для агрегации частиц и флокуляции является глобулизация макромолекул полимеров в присутствии электролита.

Результаты исследований показали зависимость флоккулирующей активности полиакриламидных (со)полимеров в солевых дисперсиях глины (концентрация хлорида калия 25 %) от следующих основных факторов:

– природа флокулянта: скорость осаждения выше при использовании неионогенного полимера, чем полиэлектролитов и уменьшается с увеличением содержания ионогенных групп.

– количество полимера: максимум флокуляции достигается при концентрации полимера выше 0,1–0,3 мг/г дисперсной фазы, что соответствует состоянию активного формирования адсорбционного слоя на поверхности частиц за счет ассоциации молекул полимеров;

– влияние условий введения полимера: скорость осаждения увеличивается на 15–20 % при добавлении флокулянта в две стадии, возрастает плотность осадка глины; при этом скорость осаждения мало зависит от количества полимера, введенного на первой и второй стадиях.

– содержание глины в дисперсии: в более концентрированных дисперсиях глины флокуляция начинается при более низком содержании флокулянта и происходит в узком интервале концентраций полимера.

Полученные результаты использованы для разработки практических рекомендаций по применению полиакриламидных флокулянтов в процессах сгущения, обезвоживания и осаждения глинисто-солевых дисперсий калийного производства.

Зависимость качественного и количественного элементного состава кофе от материала упаковки хранения

Деев В.А., Савинов С.С.
Санкт-Петербургский государственный университет
Санкт-Петербург, Россия

В настоящее время кофе является одним из наиболее широко потребляемых неалкогольных напитков во всем мире. Такая популярность обусловлена как вкусовыми качествами, так и большим содержанием кофеина, оказывающего тонизирующее действие. Кофе признается как богатый источник эссенциальных элементов, например, выпивая две чашки растворимого кофе в день, человек получает 4% от суточной нормы Mn. Однако, кофе может содержать и токсичные металлы, которые аккумулируются растениями в процессе роста и/или привносятся в продукт во время промышленной обработки. Дополнительным источником поступления металлов в кофе является материал тары, в которой хранится конечный продукт. Поэтому оценка микроэлементного состава кофе является актуальной задачей.

Целью данной работы является определение эссенциальных и токсичных элементов в растворимом кофе, реализуемом в тарах из различных материалов. Анализу подвергались пробы, полученные при растворении образцов в воде в концентрации, аналогичной рекомендуемой к употреблению. Для определения элементного состава использовался дуговой атомно-эмиссионный спектральный анализ по способу сухого остатка [1]. В работе приводятся результаты качественного и количественного элементного анализа образцов растворимого кофе одной торговой марки, распространяемых в различной упаковке (часть данных представлена в табл. 1), проведено их сравнение с литературными данными и санитарно-гигиеническими нормативами. Статистическая обработка результатов выявила влияние материала тары (стекло, металл) на содержание ряда элементов в кофе.

Таблица 1. Найденные концентрации ряда элементов в растворимом кофе, мкг/г

Элемент	Материал тары хранения		
	Металл	Стекло	Пакет
Al	216 ± 44	310 ± 53	232 ± 70
Cr	60 ± 7	80 ± 30	80 ± 12
Mn	59 ± 9	51 ± 8	79 ± 11
Pb	55 ± 18	1.0 ± 0.3	3 ± 1
Ti	47 ± 1	11 ± 3	16 ± 4

Список литературы

[1] Дробышев А.И., Савинов С.С. Дуговой атомно-эмиссионный цифровой спектрографический анализ жидких биопроб с использованием МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015, т. 81. № 1 (II), с. 142-145.

Дуговой атомно-эмиссионный спектральный анализ без предварительной пробоподготовки

Долбич В.А., Савинов С.С.
Санкт-Петербургский государственный университет.
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: s.s.savinov@spbu.ru

Картофель является одним из основных продуктов питания в мире. В случае загрязнения почвы, вод или использования некачественных удобрений и пестицидов, картофель накапливает тяжелые металлы, которые могут причинить серьезный вред здоровью. В этой связи остро стоит вопрос определения токсичных элементов, а также эссенциальных микроэлементов, отвечающих за питательную ценность. Большая часть существующих методик предполагает предварительную минерализацию проб, что увеличивает время анализа и потребность в реагентах. Кроме того, большинство методик нацелены на определение лишь отдельных элементов или групп элементов.

Целью настоящей работы является разработка методики дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа картофеля без предварительной минерализации. Исследования выполнялись на спектральном приборе МФС-8 с фотодиодным детектором МАЭС. В докладе представлены результаты оптимизации методики анализа, в частности, формы электродов (рис. 1), предпочтительной с точки зрения отношения сигнал-шум оказалась форма № 6 (рис. 2). Также в работе изучалось влияние массы навески образца, межэлектродного расстояния, силы тока дугового разряда, добавления спектрального буфера и инертной матрицы. Исследования выполнены на образцах реального картофеля, картофельного пюре и модельной смеси. В пробах картофеля установлено наличие следующих элементов: Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, P, Si, Zn.

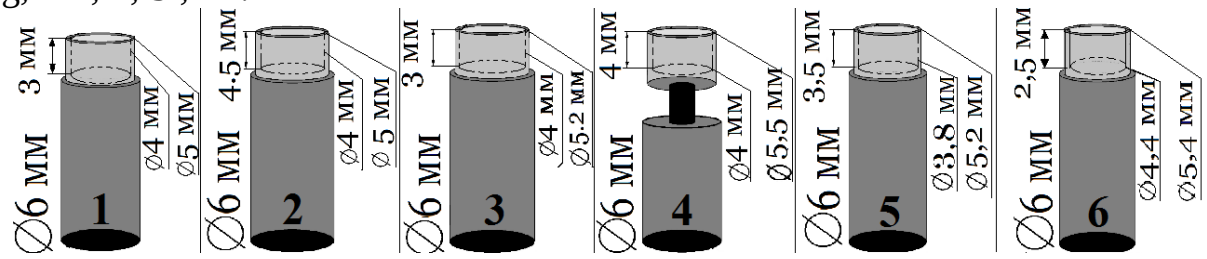


Рис.1. Параметры используемых электродов.

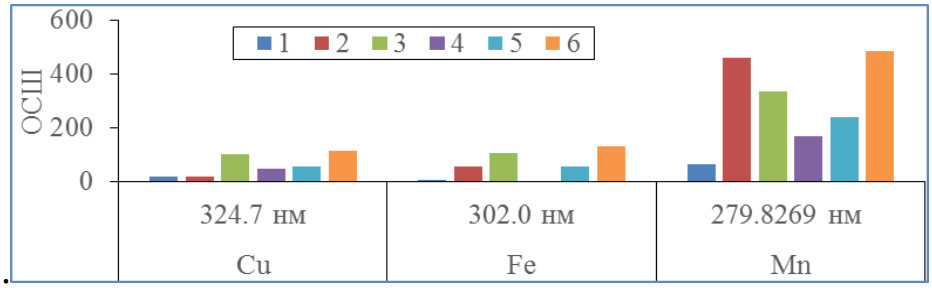


Рис.2. Отношение сигнал-шум(ОСШ) для различных видов электродов.

Энантиоселективный импедансометрический сенсор на основе модифицированного сорбентами стального электрода

Дубровский Д.И., Сидельников А.В., Гуськов В.Ю., Кабирова Л.Р.
Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия
E-mail: du315@mail.ru

В современной аналитической химии все большую популярность получает направление в области изучения оптически активных форм соединений, их распознавания и идентификации. Особенно это востребовано в лекарственной промышленности, где один из энантиомеров действующего вещества в лекарстве, может не только не обладать биологической активностью, но и быть токсичным.

Для идентификации энантиомеров на данный момент применяют такие методы как хроматография, масс-спектрометрия, капиллярный электрофорез, энантиоселективные электрохимические сенсоры и др. Особое внимание можно уделить энантиоселективным электрохимическим сенсорам, так как в отличии от перечисленных выше методов, данные сенсоры являются более дешевыми и простыми в использовании. Эти сенсоры базируются на таких электрохимических методах как вольтамперометрия, потенциометрия, амперометрия, импедансометрия и др. Для создания сенсорности в большинстве случаев применяют модифицирование полимерных мебран хиральными ионофорами, комплексообразование с хиральными селекторами, темплатное формирование на поверхности электрода хиральных матриц, использование полимеров с молекулярными отпечатками, а также на основе угольно-пастовых электродов.

В данной работе показаны результаты изучения поведения оптически активных изомеров ментола на стальных электродах, модифицированных сорбентами, обладающими энантиоселективностью. В качества модифицирующего сорбента использовали полимерный сорбент Dowex L-285 с 5% меламина. В ходе изучении сорбции энантиомеров ментола на модифицированном сорбенте, получены кинетические кривые, основанные на последовательном снятии спектров импеданса. Изучая кинетические кривые, можно сделать вывод о явных различиях в сорбции энантиомеров, что свидетельствует о разном взаимодействии сорбента с R- и S- метанолом.

На основании полученных данных планируется создание мультисенсорной системы с набором описанных энантиоселективных сенсоров для решения задач идентификации и распознавания энантиомеров биологически активных веществ.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 16-13-10257).

Нестероидные противовоспалительные препараты. Определение ибупрофена

Дудоладова А.Д.
МАОУ лицей № 38, Нижний Новгород

Нестероидные противовоспалительные препараты – это группа лекарственных средств, обладающих обезболивающим, жаропонижающим и противовоспалительным эффектами, фармацевтические формы которых различны: таблетки, капсулы, глазные капли, свечи, растворы для инъекций, мази, гели. Один из таких препаратов Ибупрофен – производное пропионовой кислоты. В связи с появлением большого числа производителей фармацевтических препаратов, возникает вопрос о подлинности и соответствии содержания действующего вещества заявленному.

Для идентификации ибупрофена были сняты спектры поглощения раствора субстанции в 0.1 М растворе гидроксида натрия на спектрофотометре UV mini-1240 (Shimadzu). Максимум поглощения зафиксирован при длине волны 273 нм. Спектры поглощения щелочных растворов препаратов «Миг» и «Нурофен» идентичны спектру поглощения субстанции, что свидетельствует о том, что ибупрофен входит в их состав.

Содержание ибупрофена в лекарственных препаратах «Миг» и «Нурофен» определено методом кислотно-основного титрования водно-спиртовых растворов в классическом варианте с фенолфталеином, а также потенциометрического и кондуктометрического титрования фиксанальным раствором гидроксида натрия. Титрование проводилось не менее трех раз.Титр раствора NaOH был установлен в предварительных экспериментах при титровании водно-спиртового раствора субстанции. Содержание ибупрофена в препаратах установлено в границах приемлемости. Лучшая сходимость результатов получена при определении ибупрофена методом потенциометрического титрования.

Научные руководители: к.х.н., доцент ННГУ им. Лобачевского, Кулешова Н.В., заслуженный учитель РФ, учитель химии МБОУ лицея № 38 Венкова С.И.

Список литературы

[1] Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа. Учебник для вузов/ Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2004. – 461 с.

[2] Международная фармакопея. Третье издание. Т.3. Спецификации для контроля качества фармацевтических препаратов. Всемирная организация здравоохранения. Женева. 1990.

[3] Практикум по физико - химическим методам анализа. Под ред. О.М. Петрухина. М.: Химия, 1987. 111 с.

Использование метода введения больших по объему проб при газохроматографическом определении эфиров ортофосфорной кислоты

Егорова Е.В., Мосягин П.В., Смирнова Л.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: mospv@mail.ru

Эфиры ортофосфорной кислоты (трибутилфосфат, дибутилфенилфосфат, трикрезилфосфат, триизобутилфосфат и т. д.) широко используются в промышленности как присадки к смазочному маслу, антипирены, пластификаторы и химические промежуточные звенья. Они применяются в производстве каучука, пластмасс, бумаги, лаков, в металлургии, а так же входят в состав пестицидов и моющих средств.

Столь широкое применение эфиров ортофосфорной кислоты привело к загрязнению данными веществами окружающей среды, в том числе объектов атмосферы. Отечественные и зарубежные гигиенические нормативы регламентируют содержание эфиров ортофосфорной кислоты в воде на уровне $1 \cdot 10^{-2}$ – $4.3 \cdot 10^{-4}$ мг/л. Для решения этой задачи разработана методика высокочувствительного определения эфиров ортофосфорной кислоты, сочетающая термофокусирование аналитов на начальном участке колонки с чувствительным и селективным пламенно-фотометрическим детектированием.

Для реализации термофокусирования в колонку вводился большой объем пробы. Начальная температура колонки обеспечивала испарение основного компонента (*н*-гексана), но при этом существенно более низкая, чем температура кипения наиболее летучего аналита. Эфиры ортофосфорной кислоты, будучи труднолетучими веществами, оставались на начальном участке колонки, а основной компонент уносился газом-носителем. Затем осуществлялся программируемый нагрев колонки, благодаря чему происходило хроматографическое разделение аналитов, сконцентрированных на начальном участке колонки. Введение больших по объему проб позволило снизить относительный предел обнаружения, который составил $(1\text{-}3) \cdot 10^{-4}$ мг/л.

Установлено формирование м-образных пиков примесей при импульсном вводе больших объёмов проб (свыше 30 мкл), что связано с образованием дополнительной неподвижной фазы с анализируемой основой в условиях паров, близких к пересыщенным.

Исследовано влияние температуры хроматографической колонки и времени ввода пробы на формирование м-образных пиков. Показано, что повышение начальной температуры колонки до 80º С и увеличение времени введения пробы резко снижает пересыщение паров основы и устраняет образование м-образных пиков. Достигнуто полное разделение всех исследуемых веществ.

Исследование летучих компонентов лекарственного растения «календула лекарственная» и спиртового экстракта на его основе

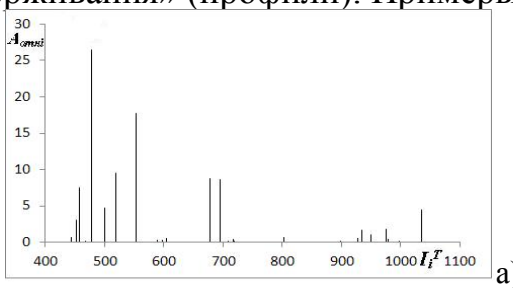
Ермакова Н.В., Хвалёва А.А., Садкова И.М.
Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва, Самара, Россия
E-mail: ermakova_nv@ssau.ru

Газо-жидкостная хроматография с масс-селективным детектированием широко применяется в анализе лекарственного растительного сырья (ЛРС). Метод основан на идентификации большого числа компонентов, содержащихся в экстрактах или эфирном масле и поиске специфических веществ-маркеров. Однако не все растения содержат специфические маркеры. В связи с этим более общим может быть подход, основанный на получении общего хроматографического образа (профиля).

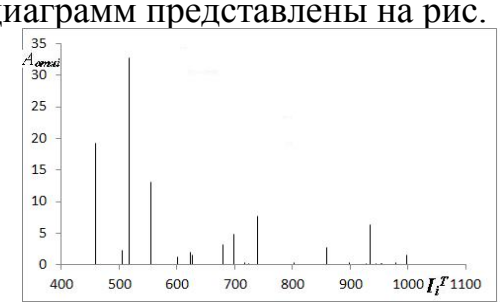
Целью данной работы явилось установление возможности применения газохроматографических профилей для определения подлинности лекарственного растительного сырья «календула лекарственная» и спиртового экстракта на его основе методом парофазного газохроматографического анализа.

Объектами исследования являлись три образца ЛРС календулы производства «Красногорсклексредства» (г. Москва), «Фитофарм» (г. Анапа), а также растительное сырье, выращенное в ботаническом саду г. Самары и спиртовой экстракт на его основе. Анализ проводили на хроматографе «Кристалл 5000.2» в режиме линейного программирования температуры, использовали малополярную капиллярную колонку Rtx-5.

Паровая фаза всех образцов ЛРС календулы содержит 28 компонентов с индексами удерживания от 444±2 до 1035±2 единиц индекса, паровая фаза спиртового экстракта содержит 22 компонента с индексами удерживания от 459±2 до 999±2 единиц индекса. Совпадают по индексам удерживания 15 компонентов ЛРС и спиртового экстракта календулы. По результатам экспериментов построены диаграммы «относительная площадь пика-индекс удерживания» (профили). Примеры таких диаграмм представлены на рис. 1.



а)



б)

Рис.1. Диаграммы «относительная площадь пика-индекс удерживания» летучих компонентов равновесной паровой фазы образцов: а – календулы лекарственной производства «Фитофарм»; б – спиртового экстракта календулы лекарственной.

Из рисунка видно, что профили ЛРС календулы и спиртового экстракта имеют близкий вид и представляют собой специфический образ растения, который можно использовать для экспериментального установления подлинности сырья и препаратов на основе календулы.

Физико-химические характеристики угольных адсорбентов

Жумаева Д.Ж.
Институт общей и неорганической химии АН РУз, Ташкент, Узбекистан
E-mail: jumayeva@list.ru

Высокоэффективным способом очистки промышленных сточных вод является адсорбционные очистки загрязняющих компонентов. Одним из способов решения проблемы разрабатывать недорогостоящих адсорбентов на основе местного сырья и приминить этих адсорбентов для очистки производственных сточных вод. Для исследования природы углей, решение ряд прикладных задач имеет болшое значение характеристики их адсорбционной способности, физико химические свойств. Известно, что назначение ИК спектрофотометров заключается в получении колебательного спектра исследуемого соединения. Методом ИК спектроскопии изучена природа функциональных углей марок 2БПК, 1ССКОМ, 1Т. На рисунке представлено ИК спектры полученный сульфоактивированный угольный адсорбент.

Из полученного результата видно, что активированный угольный адсорбент на основе местного сырья имеет различные функциональные группы. Он имеет полосы характерные для первичного амида, широкая полоса в области (3433.68; 1620.29; 1378.49 $см^{-1}$) дает информацию о присутствии гидроксо- и аминогрупп. В табл.1 приведены зависимости адсорбционной емкости углей от содержания в них функциональных групп.

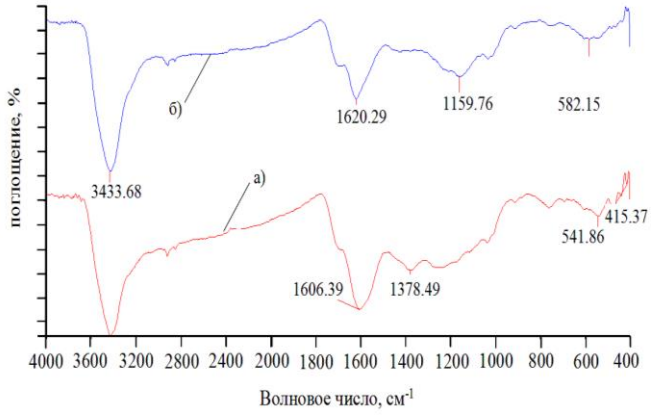


Рис.1. ИК-спектры сульфоактивированного адсорбента на основе ме стного бурого угля марка 2БПК.

Таблица 1. Зависимость сорбционной емкости углей разных месторождений от содержания в них функциональных групп.

Наименование пробы угля	Содержание кислых групп, мг.экв/г		Сорбция ионов “Cu” г/кг
	COOH	OH	
2БПК	0.32	1.4	32.0
1ССКОМ	0.36	0.2	12.0
1Т	0,46	0.32	15.0

Оптимизация анализа жидкостей со сложной матрицей методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии

Зверьков Н.А., Савинов С.С.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

Определение металлов (в том числе тяжелых) в вязких органических жидкостях является важной задачей при контроле качества продукции, оценке опасности для окружающей среды и человека. Однако, элементный анализ таких объектов является сложной задачей ввиду сильного матричного влияния, поэтому большинство инструментальных аналитических методов не применимы для прямого анализа или не обеспечивают достаточную точность и обладают высокими пределами обнаружения. Зачастую необходимым оказывается проведение пробоподготовки. Снижение матричной основы подразумевает использование высокотоксичных реагентов и/или разбавление пробы. Это приводит к уменьшению чувствительности методики и риску увеличения случайных и систематических погрешностей.

Известно, что дуговой атомно-эмиссионный анализ с возбуждением спектра сухого остатка пробы с торца угольного электрода позволяет проводить количественное определение металлов в биологических объектах [1], прибегая к упрощенной процедуре пробоподготовки. Однако, такие объекты как промышленные клеи, пищевые масла и полимерные флокулянты для очистки сточных вод имеют гораздо более сложную матрицу в сравнении с биожидкостями. Целью данной работы являлся поиск путей нивелирования избыточного матричного влияния. В работе рассмотрены способы оптимизации анализа жидкостей со сложной органической матрицей, используя специфический способ пробоподготовки. Разработанная методика позволяет определять низкие содержания элементов в пробах (Таб. 1.).

Таблица 2. Чувствительность разработанной методики

Элемент	Предел определения, мг/кг	Элемент	Предел определения, мг/кг
Ag	0.007	Cu	0.001
Al	0.04	Fe	0.007
B	0.04	Mn	0.007
Bi	0.02	Ni	0.02
Cd	0.007	Pb	0.07
Co	0.02	Ti	0.004
Cr	0.07	Zn	0.003

При выполнении исследования использовалось оборудование Ресурсного образовательного центра по направлению химия Научного парка СПбГУ.

Список литературы

[1] Дробышев А.И., Савинов С.С. Дуговой атомно-эмиссионный цифровой спектрографический анализ жидких биопроб с использованием МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015, т. 81. № 1 (II), с. 142-145.

Вольтамперометрический «электронный язык» на основе композитных электродов для определения пропранолола различных производителей

Кабирова Л.Р., Яркаева Ю.А., Хаблетдинова А.И., Зильберг Р.А., Сидельников А.В.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: Kabirova.lian@yandex.ru

Для успешного применения вольтамперометрии при создании экспресс-методов оценки качества лекарственных препаратов необходимо решение проблемы одновременного определения многокомпонентных растворов, содержащих электроактивные и неэлектроактивные компоненты. Решение данной проблемы заключается в применении мультисенсорных систем типа «электронный язык» на основе модифицированных электродов.

В настоящей работе предложен вольтамперометрический «электронный язык» на основе композитных электродов для идентификации пропранолола различных производителей. Сравнительный анализ параметров и формы вольтамперометрических кривых, получаемых на стеклоуглеродных электродах модифицировнных полиариленфталидными полимерными композитами, содержащими меламин или циануровую кислоту с последующей хемометрической обработкой данных, позволяет получить уникальный массив, который обычно представляется в виде специального "образа" исследуемой многокомпонентной смеси. Преобразованные методом главных компонент вольтамперограммы пропранолола различных производителей группируются в отдельные кластеры (эллипсоиды), число которых соответствует количеству распознаваемых образцов (классов). Оптимальное число главных компонент выбирали таким образом, чтобы доля объясненной дисперсии была не ниже 90 % (2 - 5 ГК).

Таким образом, предложенная вольтамперометрическая мультисенсорная система на основе модифицировнных полиариленфталидными полимерными композитами, содержащими меламин или циануровую кислоту электродах оказывается чувствительна к составу таблетированных лекарственных форм, что позволяет различать лекарственные средства пропранолола, содержащие одно и то же действующее вещество, но выпущенные различными производителями с вероятностью не ниже 90%. Также полученные «виртуальные отпечатки» можно использовать для контроля качества лекарственных препаратов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: грант № 15-03-01388-а.

Новый метод микроэкстракционного выделения пестицидов из сложных по составу объектов анализа

Канашина Д.Л., Тимофеева И.И., Булатов А.В.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: dariakanash@yandex.ru

В настоящее время современное индустриальное сельское хозяйство практически невозможно без использования пестицидов. Наличие в рационе продуктов питания, содержащих пестициды, может создавать угрозу для здоровья человека, отрицательно воздействуя на иммунную и нервную системы, а также на репродуктивную функцию. Поэтому их контроль в продуктах питания является важной задачей аналитической химии.

Среди методов разделения и концентрирования, применяемых при определении пестицидов, широкое применение находят экстракционные методы, особенно жидкостно-жидкостная экстракция (ЖЖЭ). Однако, классическая ЖЖЭ трудно автоматизируется, требует больших объемов токсичных растворителей и весьма продолжительна по времени. Кроме того, зачастую при анализе образуются устойчивые эмульсии, что мешает разделению фаз. Ещё одним недостатком жидкостной экстракции является слабое концентрирование аналита из водной фазы в органическую, что снижает предельные возможности метода. В данном исследовании был разработан новый вариант жидкостно-жидкостной экстракции, позволяющий проводить выделение и концентрирование аналитов, а также разделение фаз без использования дополнительного оборудования. Пробоподготовка основана на экстракции аналитов в фазу экстрагента, состоящую из не смешивающегося с водой спирта и легкокипящего соединения, с последующим испарением последнего. Преимущества данного подхода над остальными заключается в экспрессности, возможности увеличения эффективности концентрирования за счёт использования микрообъемов экстрагента, а также в самостоятельном перемешивании и разделении фаз в процессе экстракции, что дает возможность полной автоматизации. Новый вариант ЖЖЭ был применен для ВЭЖХ определения инсектицидов в меде.

Авторы выражают благодарность Гранту Президента РФ для государственной поддержки молодых ученых – кандидатов наук и докторов наук (МД-6597.2016.3).

Концентрирование малолетучих органических соединений на сорбционных материалах на основе металлорезины

Лебедев А.Н., Карсункина А.С., к.х.н. Новикова Е.А., д.х.н. Платонов И.А.
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева», г. Самара, Россия
E-mail: alexeylebedev1996@mail.ru

Одной из актуальнейших задач аналитической химии является определение микропримесей в воздушных средах. В целях проведения оценки безопасности использования получаемых изделий в быту необходимо проводить определение пластификаторов в воздухе на уровне концентрации 0,1 - 0,5 мг/м^3. Такой анализ невозможен без проведения концентрирования.

Целью нашей работы является изучение возможности использования металлорезины в качестве сорбционного материала для концентрирования микропримесей малолетучих органических соединений на примере диоктилфталата.

Для нашего исследования были взяты три образца металлорезины: 1) металлорезина без обработки; 2) металлорезина, оксидированная при 300° С; 3) металлорезина, обработанная соляной кислотой и оксидированная при 700°С. Для реализации и сравнительная оценка абсорбционного и адсорбционного концентрирования, а также для сравнение сорбционной способности трёх образцов металлорезины была собрана установка, позволяющая получать газовые потоки, содержащие микропримеси диоктилфталата в воздухе. Количественный анализ полученных концентратов проводили методом газовой хроматографии.

Экспериментально установлено, что наибольшее количество диоктилфталата десорбировано с необработанной металлорезины. Второй и третий образцы металлорезины в отличие о первого содержат оксидные слои, которые и выступают в роли адсорбента. Поэтому снижение по сравнению с необработанной металлорезиной количества диоктилфталата (на 22 и 47 % соответственно) может быть объяснено неполнотой десорбции.

В результате работы установлено, что определение диоктилфталата с использованием абсорбционного концентрирования дает заниженные результаты по сравнению с адсорбционным концентрированием с использованием металлорезины, что связано с неполным улавливанием диоктилфталата из газового потока.

Фармакогностическое изучение пупавки красильной – нового потенциально лекарственного вида растения

Касьянов З.В., Непогодина Е.А.
Пермская государственная фармацевтическая академия Минздрава России, Пермь, Россия
E-mail: zaharyuga@gmail.com

Пупавка красильная (Anthemis tinctoria L., Asteraceae) – растение народной коми-пермяцкой медицины, перспективное для комплексного фармакогностического изучения. Настои и отвары частей растения применяются для устранения различных проблем со здоровьем [1].

Нами установлено, что экстрагентом с максимальным выходом суммы биологически активных веществ из травы и корней пупавки красильной являются вода очищенная и 70% этиловый спирт, а сырьем с учетом фазы вегетации – трава, заготовленная в период цветения.

По литературным данным известно, что основными биологически активными веществами пупавки красильной являются флавоноиды [2]. Методами восходящей бумажной хроматографии и высокоэффективной жидкостной хроматографии подтверждено наличие кверцетина и рутина. Для разработки фармакопейной статьи на траву создана и валидирована методика спектрофотометрического определения суммы флавоноидов в пересчете на кверцетин, определены товароведческие показатели. Методом тонкослойной хроматографии подтверждено в водном извлечении наличие органических кислот (достоверно установлены винная и лимонная); в хлороформной фракции спиртового извлечения установлено наличие тритерпеновых соединений и кумаринов; в гексановом извлечении – наличие каротиноидов (достоверно установлен β-каротин). Среднее содержание свободных кислот при титриметрическом определении в пересчете на лимонную составило 11,52±0,82%; содержание дубильных веществ в пересчете на танин составило 12,90±0,59%; количественное содержание тритерпеновых соединений при фотоколориметрическом определении – 0,11±0,01%.

Изучен ряд биологических активностей водного извлечения (1:10). Показана высокая антигельминтная активность на дождевых червях в сравнении с пирантелом, противосвертывающая на цитратной крови в сравнении с гепарином, анальгетическая активность в эксперименте на белых мышах (уксусные корчи).

Актуально дальнейшее детальное фармакогностическое изучение вида.

Список литературы

[1] Касьянов З.В. // Вестн. Перм. гос. фармац. акад. 2015. №16. С. 57-58.
[2] Papaioannou P. et al. // Z.Naturforch., C: Biosci. 2007. Vol. 62., N 5/6. P. 326-330.

Изучение процессов трансформации 2,4-дихлорфенола в газовой фазе под действием плазмы барьерного разряда

Гущин А.А., Козлов А.А., Нечаева И.А., Квиткова Е.Ю.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: alf_x@mail.ru

Загрязнение воздуха в крупных городах является одной из глобальных экологических проблем. Наличие нехарактерных примесей в воздухе или изменение их естественной концентрации способно привести к росту различного рода заболеваний. В частности, к таким примесям относятся хлорированные летучие органические соединения (ХОС), источники которых преимущественно антропогенного характера. Проблема загрязнения воздуха ставит приоритетной задачу по уменьшению антропогенной нагрузки на атмосферу, для решения которой находят применение различные методы, в том числе и методы химии высоких энергий (в частности плазмохимия), в ряде исследований доказавших свою конкурентоспособность в сравнении с традиционными методами.

Работа была посвящена изучению процессов трансформации 2,4-дихлорфенола (2,4-ДХФ) в диэлектрическом барьерном разряде и оценки продуктов деструкции исходного соединения.

Измерение концентрации 2,4-ДХФ производилось хроматографическим методом. Концентрация озона, как одной из основных активных частиц, способных участвовать в процессах деструкции ХОС, определялась спектрофотометрическим методом. Для контроля CO и CO_2, как основных продуктов полного окисления органического загрязнителя, использовались метод газовой хроматографии (с использованием пламенно-ионизационный детектор после восстановления этих компонентов до метана с помощью метанатора) и титриметрический метод.

Экспериментально было установлено, что разложение 2,4-ДХФ в ДБР протекает с высокими эффективностями - степень разложения достигает 95 %.

Анализ полученных экспериментальных данных позволил сделать вывод, что деструкция хлорированных органических соединений протекает с образованием таких продуктов как CO, CO_2, H_2O и Cl_2. Кроме перечисленных соединений процессы трансформации 2,4-ДХФ приводят к образованию эпоксисоединений, дальнейший распад которых и ведет к образованию спиртов, кетонов и эфиров.

Ход кинетических зависимостей концентрации озона после плазмохимического реактора, позволяет сделать вывод, что вклад озона в процесс деструкции 2,4-ДХФ минимален, а основными активными частицами, реагирующими с исследуемым соединением, могут являться атомы O и радикалы OH и HO_2.

Субкритический флюид как среда для переработки изделий из ПЭТ

Кондратьев С.О., Востриков С.В., Нестерова Т.Н.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
E-mail: kso115@yandex.ru

С каждым годом актуальность утилизации пластиковых отходов стремительно растет не только за рубежом, но и на территории Российской Федерации. Одним из наиболее широко распространенным видом пластика является полиэтилентерефталат (PET, ПЭТ, ПЭТФ). По данным на 2014 год производство ПЭТФ в России составляло 432 000 тонн/год. С этим термопластом ситуация наиболее остра. ПЭТФ разлагается 120-150 лет и на настоящий момент нет оптимальной технологии по переработке этого материала. Его либо сжигают, либо используют его в технологиях, в которых получается материал с гораздо менее ценными механическими характеристиками. Полиэтилентерефталат используется как материал для упаковки, пластиковой тары, материал для изготовления одежды. Разработка метода переработки также решит проблему утилизации изношенной одежды из полиэстра. В данной работе предлагается некаталитический метод переработки. Он заключается в гидролитической деструкции полиэтилентерефталата. В результате образуется продукт – терефталевая кислота и этиленгликоль. Процесс гидролитической деструкции ведется в субкритических условиях.

В ходе серий экспериментов был проведен анализ зависимостей степени конверсии ПЭТФ от соотношения компонентов системы, времени реакции, температуры процесса. Рассматривался как окрашенный (зеленые, коричневые красители), так и «бесцветный» ПЭТФ. Также было рассмотрено влияние на полноту протекающей реакции различных агентов, повышающих давление в системе. В качестве таких агентов были использованы линейные алканы.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания ФГБОУ ВПО «СамГТУ» (код проекта 1708).

Атомно-эмиссионное определение микроэлементов в табаке с предварительной минерализацией образцов

Кононов А.С., Савинов С.С.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
E-mail: kononovalst@gmail.com

Курение табака занимает первое место в мире среди предотвратимых причин смертности, однако от 3,5 до 5,4 миллионов человек ежегодно умирают в результате проблем со здоровьем, вызванных курением. Большинство людей знает, какой урон здоровью наносит основные составляющие табака – никотин и смолы. Но помимо них в табаке содержатся и тяжелые металлы, приносящие непоправимый вред здоровью. Поскольку табачный дым при курении

непосредственно контактирует с легкими, указанные элементы легко проникают в организм человека. Также, в одной из научных статей были определены содержания некоторых токсичных элементов в ткани лёгкого как у курильщиков так и некурящих людей. Результаты показали значительное превышение данных металлов у курильщиков. [1]. Таким образом, определение тяжелых металлов в сигаретном табаке является актуальной проблемой современной токсикологии.

Такие высокочувствительные и наиболее часто используемые методы, как ААС-ЭТА или АЭС-ИСП требуют сложной пробоподготовки, включающей минерализацию образцов. При этом в литературе встречается большое число существенно различающихся (по продолжительности, используемым реагентам и оборудованию) способов проведения этой стадии. Целью данной работы является экспериментальное сравнение различных методик пробоподготовки образцов сигаретного табака, выбор наиболее предпочтительной из них и ее последующая оптимизация с целью определения в получаемых минерализатах тяжелых металлов и других элементов. Проведены исследования по идентификации элементного состава табака, а также оценка содержания обнаруженных элементов. Проверка правильности методики подтверждена результатами анализа стандартного образца травосмеси.

Часть исследований была выполнена с использованием оборудования Ресурсного образовательного центра по направлению химия Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

Список литературы

[1] Edgar Pinto, Mariana Cruz, Patrícia Ramos, Agostinho Santos, Agostinho Almeida // Metals transfer from tobacco to cigarette smoke: Evidences in smokers' lung tissue. Journal of Hazardous Materials., 325 (2017), pp. 31–35.

Загрязнение хлорорганическими пестицидами экосистемы Азовского моря в 2015 г.

Котов С.В.

ФГБНУ «Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства», Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: KotovSerg2013@mail.ru

Из распространенных токсикантов, загрязняющих природные воды, хлорорганические пестициды (ХОП) оказывают наиболее сильное влияние на состояние промысловых рыб и других водных организмов. Острое токсическое влияние ХОП на наиболее чувствительные гидробионты проявляется уже в диапазоне концентраций 10^{-3}–10^{-12} г/л. Ввиду длительного периода разложения и ряда токсических и химических особенностей ХОП мониторинг этих соединений стал обязательным в большинстве стран мира.

В настоящем сообщении приводятся основные результаты загрязнения ХОП экосистемы Азовского моря, полученные в результате весенних, летних и осенних исследований в 2015 г. Оценка содержания ХОП в пробах воды и донных отложений дана по сумме наиболее распространенных ХОП: изомеров ГХЦГ (α-, γ-, β-) и метаболитов и изомеров ДДТ (n,n'-ДДЕ, o,n-ДДЕ, n,n'-ДДД, o,n-ДДД, n,n'-ДДТ, o,n-ДДТ).

В различные сезоны наблюдений 2015 г. концентрации ХОП в воде Азовского моря менялись в пределах от <0.1 до 8.4 нг/л, составив в среднем весной 0.5 нг/л, летом — 0.9 нг/л, осенью – 0.5 нг/л. Концентрации, превышающие ПДК ХОП для рыбохозяйственных водоемов (10 нг/л), в водной толще моря в 2015 г. не обнаружены. В весенний период наиболее высокое загрязнение воды пестицидами отмечено в восточном районе Азовского моря (2.4 нг/л), летом и осенью в центральном районе — 8.4 и 2.2 нг/л соответственно. В донных отложениях Азовского моря концентрации стойких ХОП в 2015 г. менялись в пределах от <0.1 до 2.4 мкг/кг сухой массы. Средняя концентрация пестицидов в донных отложениях по всему морю весной составила 0.6 мкг/кг, летом – 0.5 мкг/кг, осенью – 0.5 мкг/кг сухой массы. В весенний и летний периоды пространственное распределение ХОП в донных отложениях характеризовалось максимальными концентрациями на центральном и восточном районах Азовского моря. К осеннему периоду уровень загрязнения снизился по сравнению с весенне-летним периодом: в Таганрогском заливе относительно высокое загрязнение донных отложений пестицидами отмечено в восточном и центральном районах районе, в собственно море - в Темрюкском заливе.

Таким образом, результаты исследований по накоплению ХОП в воде и донных отложениях Азовского моря, проведенные в 2015 г., показали, что, несмотря на официальный запрет использования ХОП, введенный в начале 70-х годов прошлого века, эти загрязняющие вещества до сих пор обнаруживаются в основных элементах экосистемы Азовского моря.

Определение гексафторида серы методом ГХ-МС с использованием капиллярной колонки

Кривощеков С.В.[1,2], Власов С.С.[1,2], Юсубов М.С.[1,2]
[1]*Сибирский государственный медицинский университет, Томск, Россия*
[2]*Томский Политехнический Университет, Томск, Россия*
E-mail: ksv_tsu@mail.ru

Гексафторид серы (SF_6) является важным аналитом для целей экологического контроля. Свое применение он также нашел в фармацевтике – диагностические средства для ультразвуковой визуализации на основе гексафторида серы. В настоящее время проходит доклинические исследования (ДКИ) в рамках ФЦП «Фарма-2020» новый ЭХО-контрастный препарат,

который разработан в результате совместных научных исследований, выполняемых с 2003 года коллективами СибГМУ. Одним из ключевых этапов ДКИ является исследование фармакокинетики нового препарата, заключающееся в изучении скорости выведения препарата из организма опытных животных.

Экологический контроль (определение концентрации SF_6) осуществляется с помощью методов инфракрасной спектроскопии, однако данный подход трудно применим к образцам с ограниченным объемом, к которым можно отнести биологический материал экспериментальных животных (кровь). Поэтому актуальным является разработка высокочувствительных методик определения гексафторида серы в биологическом материале.

Была разработана методика количественного определения гексафторида серы методом газовой хроматографии с масс-селективным детектором, в качестве внутреннего стандарта использован толуол (ос.ч.). Хроматографический процесс проводили на капиллярной колонке DB-5MS в изократическом режиме. Режим детектирования SIM: 127 и 92 m/z для гексафторида и толуола, соответственно.

Список литературы

[1] Peter J. Streete, Manjit Ruprah, John D. Ramsey and Robert J. Flanagan // Detection and identification of volatile substances by headspace capillary gas chromatography to aid the diagnosis of acute poisoning. Analyst, 1992,117, Is. 4, pp. 1111-1127.

Применение ионоселективных электродов на основе тетрафенилбората натрия для определения основного вещества в алкалоидсодержащих лекарственных препаратах

Крылова А.С., Свешникова И.П., Лизунова Г.М.
Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: nastya987658@mail.ru

В настоящее время очень остро стоит проблема подделок лекарственных препаратов, именно поэтому возникает необходимость в разработке методов для их анализа. Одной из самых обширных групп лекарств являются алкалоидсодержащие лекарственные препараты. Поэтому весьма актуальными являются исследования в области создания новых методов, усовершенствование уже известных, а также способов определения содержания алкалоидов в лекарствах.

Измерения проводились на ионометре универсальном марки «ЭВ-74» с магнитной мешалкой. Электродная система состояла из жидкостного ионоселективного электрода на основе тетрафенилбората тетрабутиламмония в

качестве индикаторного и хлорид-серебряного электрода сравнения, заполненного насыщенным раствором нитрата натрия. Состав электродно-активного вещества и конструкция самого электрода выполнена нами.

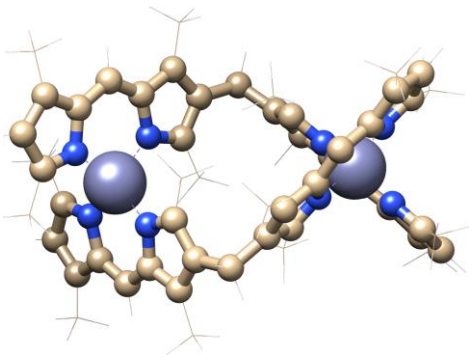
Исследована возможность определения таких лекарственных препаратов, как дибазол, папаверин, но-шпа, новокаин, церукал, супрастин.

Оценены пределы обнаружения, погрешности определения, возможность анализа инъекций и таблеток на содержание основного алкалоида. Сопоставлены данные по препаратам различного производства, а так же с различными сроками хранения.

Показано, что изучаемый нами электрод на основе тетрафенилбората тетрабутиламмония вполне удовлетворительно может быть применен для определения основного вещества в дибазоле, папаверине, но-шпе, новокаине, церукале, супрастине при содержании на уровне от 10^{-2} до 10^{-5} моль/л. При этом относительное стандартное отклонение не более 5%, что вполне согласуется с требованиями государственной фармакопеи. Безусловными достоинствами рассмотренного способа определения являются простота и экспрессность (время определения не более 10 минут).

Тушение флуоресценции бис(дипиррометената) цинка(II), иммобилизованного в этилцеллюлозу, парами толуола

Ксенофонтов А.А.[1], Ступикова С.А.[2], Гусева Г.Б.[1], Антина Е.В.[1]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
E-mail: ivalex.09@mail.ru



С целью изучения взаимодействия бис(дипиррометенатов) цинка(II) с парами толуола были получены твердотельные матрицы на основе этилцеллюлозы. На первом этапе готовился раствор геликата $[Zn_2\mathbf{L}_2]$ в циклогексане ($1\cdot10^{-4}$ моль/л). С помощью гидравлического пресса из этилцеллюлозы были сформированы таблетки цилиндрической формы, которые пропитывались растворами люминофора и просушивались в темноте на воздухе. Спектры флуоресценции образцов регистрировали с помощью флуоресцентного зонда, присоединенного к спектрофлуориметру СМ-2203. Было установлено, что в отсутствии паров летучих ароматических соединений интенсивность флуоресценции $[Zn_2\mathbf{L}_2]$ не меняется со временем (Рис. 1). В присутствии паров толуола наблюдается тушение флуоресценции образца. Эффект тушения практически полностью

обратим, и после удаления паров толуола из бокса начальная интенсивность флуоресценции восстанавливается в течении ~ 40 с. Наблюдаемое тушение флуоресценции образца в присутствии паров толуола, вероятно, обусловлено межмолекулярными π–π-стекинговыми взаимодействиями ароматических систем дипиррометеновых доменов геликата и молекул растворителя.

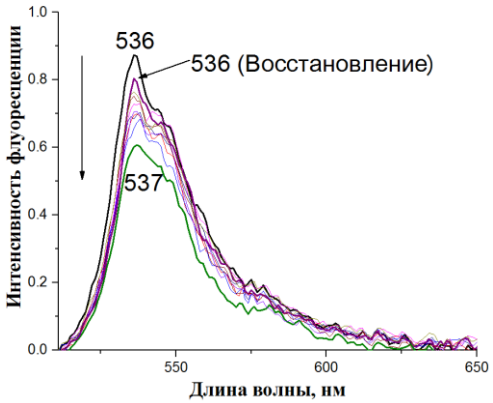


Рис.1. Изменение со временем спектра флуоресценции таблетки этилцеллюлозы, допированной $[Zn_2\mathbf{L}_2]$, при выдерживании в насыщенных парах толуола.

Полученные данные могут быть использованы при разработке сенсорных материалов для детектирования паров химических соединений, в частности паров моноциклических ароматических углеводородов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-33-00852 мол_а).

Определение содержания щавелевой кислоты в присутствии серной кислоты методом потенциометрического титрования

Куваева А.О.
Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
E-mail: Mia181193@mail.ru

Из черных щелоков в сульфатно-целлюлозной промышленности путем осаждения неразрушенного лигнина 30-процентной серной кислотой выделяется фракция, содержащая продукты разрушения гемицеллюлоз и лигнина. В составе продуктов разрушения гемицеллюлоз наблюдается присутствие органических кислот. В связи с этим разработка методов точного и экспрессного анализа органических кислот и серной кислоты при совместном присутствии является актуальной задачей.

Цель данной работы - разработка метода потенциометрического кислотно-основного титрования щавелевой кислоты, входящей в состав сульфатных черных щелоков и серной кислоты при совместном присутствии.

Исследование проводилось на модельных растворах, для этого готовили смесь щавелевой и серной кислот в мольном отношении 1:1 с добавлением смеси этиленгликоля и ацетона. В качестве титранта использовали 0,1 М раствор NaOH. Потенциометрические измерения проводились на комбинированный pH электроде с использованием титропроцессора Metrohm 686. В ходе эксперимента были получены дифференциальные кривые титрования с двумя отдельными скачками (рис.1), отвечающие

последовательному осаждению серной и щавелевой кислот, которые позволили произвести количественную оценку реакций нейтрализации. Правильность результатов проверяли на анализе модельного раствора щавелевой и серной кислот методом «введено – найдено». Были получены следующие результаты m_1=4,9±0,1 мг, s_r=0,031 и m_2= 34,1±0,1 мг, s_r=0,047 для серной и щавелевой кислот соответственно при n=3 и P=0,95, относительная ошибка определений не превышает 5%, что приемлемо в аналитической практике.

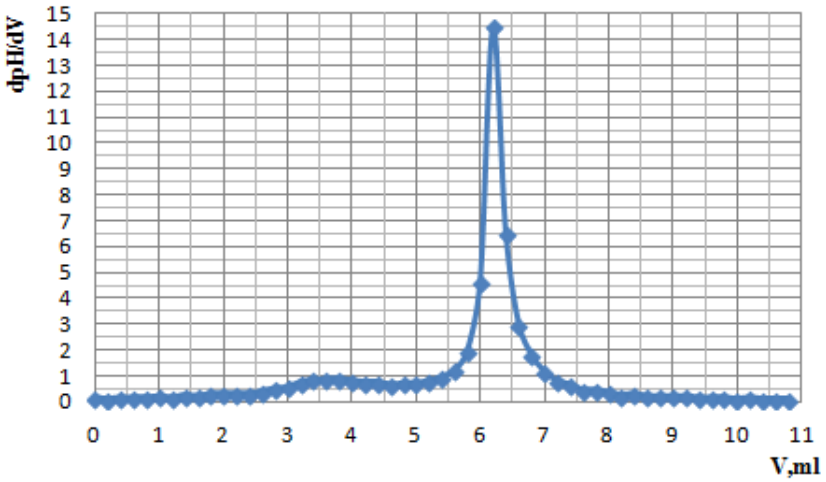


Рис.1. Дифференциальная кривая титрования щавелевой кислоты в присутствии серной потенциометрическим титрованием.

Экологические аспекты развития новых нетрадиционных технологий получения низших олефинов

Кудимова М.В., Левин В.О.
Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт (Технический Университет), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: marinochka11195@mail.ru

В настоящее время, в связи с ежегодным мировым ростом спроса на низшие олефины – этилен и пропилен, все больше возникает необходимость в разработке новых экологически эффективных и ресурсосберегающих технологий их производства.

Зачастую новые внедряемые технологии сталкиваются с экологическими трудностями при их промышленном оформлении, в частности, это связано с большим количеством использования, очистки и утилизации водных ресурсов.

Таким основным нетрадиционным процессом, получившим свое распространение в последние несколько лет является «метанол в олефины», связанный с вовлечением природного газа и твердых горючих ископаемых в химическую переработку через промежуточное образование метанола.

Два родственных процесса «метанол в олефины» (MTO) компании UOP/Hydro [1] и «метанол в пропилен» (MTP) компании Lurgi [2] в отличие от традиционных нефтехимических процессов, например термического пиролиза,

сопровождаются выделением большого количества воды в качестве побочного продукта в ходе синтеза, что составляет около 55 % масс. от перерабатываемого метанола или 1,2 тонны на тонну произведенных олефинов.

По данным ведущей мировой компании Veolia Water Technologies, завод мощностью 5,5 млн тонн в год по процессу МТО потребовал бы узел очистки воды общей гидравлической мощностью около 17,5 млн. тонн воды в год (2200 т/час) [3], что сравнимо с мощностью очистных сооружений небольшого города с населением около 100 тыс. человек.

Разработка эффективных и капиталоемких схем очистки реакционной воды является одним из главных направлений касаемо экологической и ресурсосберегающей составляющей новых нетрадиционных процессов получения олефинов.

Список литературы

[1] Chen J., Vora B., Pujadó P., Gronvold A., Fuglerud T., Kvisle S. Most recent developments in ethylene and propylene production from natural gas using the UOP/Hydro MTO process // Studies in Surface Science and Catalysis.2004.Volume 147. P.1-6.

[2] Koempel H., Liebner W. Lurgi's Methanol To Propylene (MTP) Report on a successful commercialization // Studies in Surface Science and Catalysis. 2007. Volume 167. P. 261-267.

[3] Veolia Water Technologies. Pearl GTL (Shell), Zero liquid discharge plant, 2016. http://www.veoliawatertech.com/en/news-resources/case-studies/shell-pearl-gtl-zld.htm.

Разработка способа анализа группы индикаторов в пластовых водах при их совместном присутствии

Кузьмина О.К., Грибова Е.Д., Мухина И.В.
Государственный университет «Дубна», Дубна, Россия
E-mail: lesy-69@yandex.ru

Индикаторные методы исследования нефтяных пластов являются наиболее доступными методами получения достоверной информации о фильтрационных свойствах межскважинного пространства. Применение этих методов дает возможность определить истинную скорость и направление движения пластовых жидкостей и нагнетаемой в залежи воды, распределение потоков по пластам, между отдельными скважинами и источниками их обводнения [1].

В качестве трассеров используют флуоресцентные красители (уранин, эозин, родамины С и Ж), ионные (тиоцианаты, карбамид, тиокарбамид и др.) и органические индикаторы (спирты С1-С5). Использование в одном эксперименте нескольких (6 – 9) индикаторов одновременно значительно расширяет возможности метода, позволяет экономить время и средства. Однако

при этом значительно возрастает сложность их количественного химического анализа.

В данной работе предложен алгоритм анализа группы индикаторов (уранин, эозин, родамин С, тиомочевина, тиоцианат-ион, мочевина), позволяющий исключить их мешающее влияние на определение друг друга. В предложенном методе сначала проводят разделение флуоресцентных красителей (ФК) и ионных индикаторов (ИИ) на сорбционных патронах. Причем, ФК сорбируются на патроне, а ИИ проходят через сорбционный патрон. Полученные в работе результаты показали, что использование процедуры разделения ИИ и ФК на стадии пробоподготовки позволило значительно улучшить аналитические характеристики и селективность анализа и одновременно проводить анализ шести индикаторов. В то время как в опубликованных методиках с использованием интерполяционного метода определяют не более четырех.

Данный метод позволяет значительно упростить процедуру пробоподготовки и сократить время анализа по сравнению с опубликованными в литературе методами в три раза [2]. Диапазоны определяемых концентраций, предложенным методом шире, чем в опубликованных ранее литературных источниках.

Список литературы

[1] Чернорубашкин А. И. и др. Применение индикаторных методов для контроля за разработкой нефтяных месторождений - М. 1985. 40 с.

[2] Онучак Л. А. и др. Количественный анализ тиомочевины и флуоресцеина натрия при их совместном присутствии в пластовых водах: пат. Россия; заявитель и правообладатель ГОУ ВПО "Самарский гом. ун-т". – № 2011103746/28(005183); заявл. 02.02.2011.

Химическое закрепление песков Кок-Дарьи Арала от ветровой эрозии

Кулдашева Ш.А., Эшметов И.Д.
Институт общей и неорганической химии АН РУз., Ташкент
E-mail: ecology.shaxnoz@mail.ru

В результате высыхания Аральского моря в республиках Центральной Азии и Казахстана резко ухудшилась экологическая обстановка. Один из немаловажных факторов, способствующих этому – вынос солей и пыли с осушенных территорий, вызывающий снижения плодородия почв и деградацию пастбищ.

Некоторые аспекты подбора и применения комплексных добавок для закрепления засоленных почвогрунтов рассмотрены в [1]. Выполнение

комплекса работ по закреплению опустыненных засоленных песков осушенного дна Аральского моря предполагает поиск дешевых, нетоксичных и доступных реагентов-закрепителей.

В результате проведенных исследований показано, что кривые дифференциального термического анализа песка Кок-Дарьи различается по эндоэффектам. При температуре 90-150^{0}С наблюдаются одинарные или двойные эндотермические эффекты, что обуславливается выделением гигроскопической воды. Общая потеря веса для песка Кок-Дарьи величина потерь веса по термограммам имеет незначительные значения и составляет от 0,75 до 2,20%. На рентгенограммах образцов ярко выражены линии гидрослюды, каолинита, кварца, полевого шпата и других минералов.

В данной работе путем химического модифицирования поверхности частиц твердой фазы добавками получена механическая и водопрочная структура в песчаной дисперсии. Закрепление поверхностного покрова засоленных песков Кок-Дарьи проведены с помощью песок - связующих полимеров (водорастворимый полимер МПК-1 (аналог полимера К-9), а также их композиции с древесной опилкой).

Опрыскивание поверхности песка водным раствором полимера МПК-1 при концентрации 0,1 и 0,3 % и их смеси с добавками – древесная опилка незначительно способствует повышению прочности структуры и числа ВПА (прочность 0,63 – 0,78 МПа и ВПА 28,46-29,36%) для 0,1%-ного раствора полимера; прочность 1,31 – 1,48 МПа 45,05-48,42% для 0,3%-ного раствора полимера, соответственно). При концентрации водного раствора полимера МПК-1 0,5 и 0,7% и их композиции с древесной опилкой прочность возникшей структуры, удалось повысить до 2,13-2,59 МПа для концентрации полимера 0,5% и до 2,95-3,12 МПа для концентрации полимера 0,7%, а также числа ВПА 64,33-70,63% и 71,46-77,93%, соответственно.

Ветровую эрозию закрепленных песков, унос частиц в зависимости от скорости движения воздуха, в зависимости от вида и концентрации закрепителя-добавки изучали в модельной аэродинамической установке. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что исследование добавки, как в отдельности, так и в композиции с древесной опилки, в соответствующих концентрациях заметно уменьшают ветровую эрозию почвогрунта.

Список литературы

[1] Агзамходжаев А.А., Глекель Ф.Л., Копп Р.З. Принципы выбора добавок для управления свойствами искусственных структур // Узб.хим.журн., - 1993. - № 1. - С. 16-24.

Исследование состава и оценка возможности применения продуктов переработки глиносодержащих отходов калийного производства

Лаевская Е.В.[1], Матрунчик Ю.В.[1], Чередниченко Д.В.[1], Воробьев А.Д.[2]
[1]*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск*
[2]*Белорусский государственный технологический университет, Минск*
E-mail: layeuskaya@gmail.com

Процесс переработки глиносодержащих отходов калийного производства состоит из предварительной флокуляции и фазового разделения глинисто-солевых шламов на жидкую (солевой раствор) и твердую фазы (продукт глинистый минерализованный, ПГМ). Исследование нового продукта ПГМ проводили с использованием атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС), рентгенографазового анализа (РФА), высокоразрешающей оптической и электронной микроскопии.

Результаты анализа ПГМ, полученные методом ААС, свидетельствуют о содержании в ПГМ (масс. % по сухому веществу): глины 76–80, KCl 8–10, NaCl 12–14. Содержание микроэлементов (мг/кг): бора 380–420; марганца 150–170; цинка 24–28; меди 3,0–4,5; **(1–5)·10^3**мг/кг **железа, серы, магния и кальция.**

С помощью сканирующей электронной микроскопии проведен количественный энергодисперсионный химический микроанализ с профилем распределения ряда элементов (калий, натрий, кремний, алюминий, железо, сера, марганец, кальций и др.). Результаты анализа подтвердили химический состав ПГМ, определенный методом ААС, и показали равномерность распределения элементов, в частности, калия и натрия, в образце ПГМ.

По данным РФА ПГМ состоит из минералов первичных (кварц, полевые шпаты, пироксены и амфиболы, слюды) – 32–33 %, минералов вторичных глинистых (каолинит, палыгорскит, монтмориллониты (смектиты), гидрослюды (иллиты), смешаннослойные минералы) – 19,5–20,0 % и минералов простых солей калия, натрия, кальция (кальцит, анкерит, гипс, доломит, галит, сильвит) – 47,0–48,5 %. Минералогический состав ПГМ по соотношению первичных и вторичных минералов близок к почвам **(**суглинкам).

Химический состав ПГМ представлен как основными питательными элементами, так и микроэлементами, необходимыми для роста и развития растений, на основании чего можно предположить возможность применения ПГМ в качестве удобрений. Благодаря высокому содержанию тонкодисперсных глинистых частиц и полимера-флокулянта ПГМ может проявлять структурирующее действие для песчаных и торфяных почв.

Учитывая вышесказанное, можно сделать заключение о возможности и перспективности применения продукта переработки глиносодержащих отходов калийного производства в агрохимии в качестве основы для новых видов калийных удобрений, органоминеральных структурообразователей почв.

Химический состав и токсичность глутатионсодержащих растворов сульфата меди(II)

Лялина Е.И., Фокина А.И., Ашихмина Т.Я.
Вятский государственный университет, Киров, Россия
E-mail: lyalina.ekaterina@inbox.ru

Главные функции глутатиона в организме – это антиоксидантная защита и участие в гомеостазе концентрации металлов. Встречаются данные о транспортной функции пептида, заключающейся, например, в вводе ионов меди в живые клетки [1].

Изучены модельные растворы, содержащие сульфат меди(II) ($1{,}6*10^{-5}$ моль/дм^3) и восстановленный глутатион (GSH), с мольными соотношениями Cu:GSH 1:1, 1:2 и 1:4.

Установлено, что ионы меди с восстановленным глутатионом образуют соединения, состав которых соответствует мольному соотношению Cu:GSH (Cu:GSH 1:1, 1:2 и 1:4) [2]. В растворе идут окислительно-восстановительные реакции, например, после смешивания растворов сульфата меди(II) и восстановленного глутатиона (GSH) в мольном соотношении исходных веществ равном 1:4, снижается концентрация восстановленного глутатиона, образуется его окисленная форма. Содержание кислорода падает с 8,56 до 6,04 мг/дм^3. Наблюдается образование активных форм кислорода, в пересчете на пероксид водорода их концентрация составляет $0{,}48\cdot10^{-5}$ моль/дм^3. Спустя 72 ч в этом же растворе на фоне снижения концентрации восстановленного глутатиона доля окисленного увеличивается, так же увеличивается и доля ионов меди(II).

Токсичность модельных растворов исследовали с помощью двух тест-объектов: цианобактерий *N. linckia* и ракообразных *D. magna*. При увеличении содержания глутатиона в растворе токсическое действие на дафнии уменьшается, а на цианобактерии (ЦБ) – увеличивается. Увеличение доли глутатиона в растворе приводит к увеличению накопления меди внутри клеток ЦБ. Причина обусловлена биохимическими особенностями тест-объектов [3].

Полученные экспериментальные данные не только подтверждают литературные данные об особенностях реакции солей меди с восстановленным глутатионом в водных растворах, но и расширяют сведения об изменении их состава и токсичности во временном интервале.

Список литературы

[1] Maryon E.B., Molloy S.A., Kaplan J.H. // Am J. Physiol Cell. Physiol. 2013. № 304 (8). P. 768–779.
[2] Фокина А.И., Лялина Е.И., Ашихмина Т.Я., Жаворонков В.И., Петраш В.В., Данилов Д.Н. // Фундаментальные исследования. 2014. № 9. С. 757–762.
[3] Фокина А.И., Лялина Е.И., Олькова А.С., Ашихина Т.Я. // Вода: химия и экология. 2016. № 2. С. 64–70.

Вольтамперометрическая классификация оптически активных изомеров пропранолола с использованием полиариленфталидных мультисенсорных систем

Максютова Э.И., Тихонова А.А., Сидельников А.В., Гуськов В.Ю.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: elzesha@rambler.ru

Создание высокочувствительных сенсоров, способных без предварительного химического разделения анализируемых компонентов предоставлять информацию о составе и свойствах исследуемого раствора, является одной из актуальных проблем электроаналитической химии. Практическая значимость этих исследований связана с необходимостью создания датчиков экспрессного контроля качества веществ, масштабно используемых в промышленности и быту. Среди таких объектов электрохимического анализа особое место занимают лекарственные препараты, включающие в свой состав биологически активные вещества, фармакологическая активность которых связана с наличием асимметрического атома углерода, например, пропранолол, который широко применяется при лечении сердечно-сосудистых заболеваний. Решение задач одновременного определения энантиомеров при совместном присутствии и распознавания лекарственных препаратов на их основе является важной задачей для обеспечения безопасности жизни больных при приеме препаратов. С этой целью необходимо разрабатывать новые подходы к созданию специфичных сенсоров и мультисенсорных систем на их основе

В нашей работе предложено использовать метод PLS-дискриминантного анализа вольтамперограмм для выявления факторов, определяющих перекрестную чувствительность и оценки возможности распознавания энантиомеров пропранолола. Вольтамперограммы окисления S(–)- и R(+)-пропранолола были получены в условиях инверсионной вольтамперометрии на электродах, модифицированных композитами на основе полиариленфталидов, меламина и циануровой кислоты. Показано, что модифицирование электродов предложенными композитами приводит к улучшению их аналитических характеристик. Выявлены факторы и определены условия, обеспечивающие перекрестную чувствительность сенсоров. Также данным методом рассчитаны показатели воспроизводимости, чувствительности и специфичности мультисенсорной системы композитных электродов при решении задач идентификации S(–)- и R(+)-пропранолола.

Работа выполнена при поддержке РНФ: грант № 16-13-10257.

Электрохимическое окисление триптофана на модифицированном полиариленфталидом стеклоуглеродном электроде

Мурзина К.А., Яркаева Ю.А., Зильберг Р.А.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: murzina_karina@mail.ru

Триптофан является незаменимой аминокислотой, компонентом белков и предшественником нескольких биологически активных соединений, а также тесно связан с некоторыми хроническими заболеваниями, используется в качестве фармацевтического антидепрессанта.

В настоящей работе изучено электрохимическое поведение, а также возможность вольтамперометрического определения триптофана на стеклоуглеродном электроде, модифицированном полиариленфталидами [1]. Установлено, что оптимальными условиями для проведения электрохимического анализа триптофана на предложенных электродах является скорость развертки потенциала 0,1 В/с, pH исследуемого раствора 6,86 (фосфатный буфер KH_2PO_4 + Na_2HPO_4 в качестве фонового электролита), время накопления 30 секунд. Триптофан необратимо окисляется в диапазоне 600 – 1400 мВ (рис. 1).

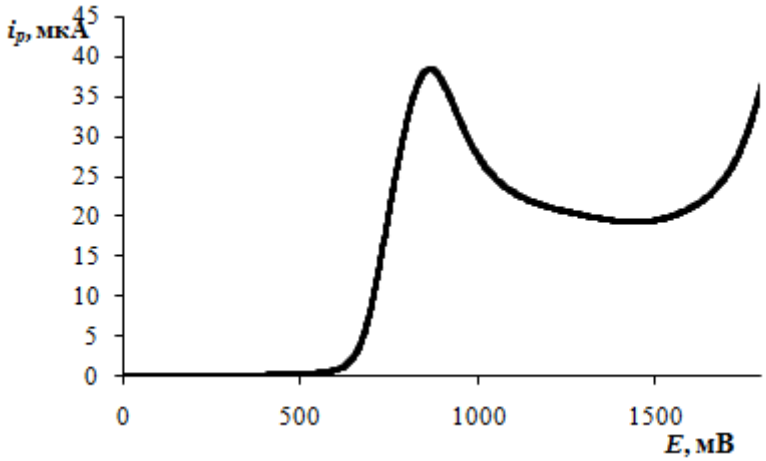


Рис.1. Линейная вольтамперограмма окисления 0,0245 мМ раствора триптофана на СУЭ, модифицированном полиариленфталидом SOO; на фоне фосфатного буферного раствора (pH 6,86), v = 0,1В/с., $t_н$ = 30 сек.

Полученные результаты легли в основу энантиоселективного анализа триптофана с использованием полиариленфталидных полимерных композитов, содержащих меламин, циануровую кислоту или циклодекстрины.

Работа выполнена при поддержке РНФ: грант № 16-13-10257.

Список литературы

[1] Зильберг Р.А., Яркаева Ю.А., Сидельников А.В., Майстренко В.Н., Крайкин В.А., Гилёва Н.Г. // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 71, № 9, с. 1–7.

Энантиоселективный вольтамперометрический «электронный язык» для анализа аминокислот

Мурзина К.А., Яркаева Ю.А., Проворова Ю.Р., Зильберг Р.А.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: murzina_karina@mail.ru

В связи с высокой биологической активностью и широким применением производство аминокислот постоянно растет. Основными их потребителями являются пищевая, микробиологическая, фармацевтическая промышленность, медицина и животноводство. Это связано с тем, что аминокислоты, как составные части пептидов, пептидных гормонов и белков, являются важнейшими биорегуляторами и участвуют во всех жизненных процессах.

Важной особенностью белковых аминокислот является их оптическая активность. Все аминокислоты (исключение глицин) имеют один или два асимметричных атома и, следовательно, могут существовать в двух (D- и L-) оптически-активных (энантиомерных) формах, которые обладают разной физиологической и биологической активностью. L-аминокислоты, в основном, оказывают положительное действие на организм, а D-аминокислоты, могут влиять негативно. Поэтому важно контролировать их оптическую чистоту. Для решения подобных аналитических задач обычно применяют методы хроматографии и капиллярного электрофореза, масс-спектрометрии и др. Также интерес представляют электрохимические методы, в частности, вольтамперометрические с использованием энантиоселективных сенсоров. Применяют различные способы модифицирования подобных сенсоров. В данной работе предложены пленочные композиты на основе полиариленфталидов, полианилинов, содержащие циклодекстрин, являющийся оптически активным, меламин и циануровую кислоту, которые на поверхности стеклоуглеродного электрода образуют супрамолекулярные структуры, имеющие различия в селективности и энергиях взаимодействия энантиомеров с молекулами модификаторов. Изучены вольтамперометрическое поведение энантиомеров триптофана, цистеина, метионина на этих электродах и способы хемометрической обработки вольтамперограмм – метод главных компонент, проекция на латентные структуры, искусственные нейронные сети, выявлены условия перекрестной чувствительности и специфичности сенсоров, рабочие области и условия регистрации многомерных данных. Объединяя композитные электрода в единую сенсорную систему, мы получаем лучшие показатели распознавания D- и L-аминокислот, что свидетельствует об очевидных перспективах применения энантиоселективного вольтамперометрического «электронного языка» для распознавания энантиомеров биологически активных веществ.

Работа выполнена при поддержке РНФ: грант № 16-13-10257.

Исследование распределения алифатических одноатомных спиртов C_2-C_5 в двухфазной системе «пластовая вода – декан»

Бельцов В.А., Мухина И.В., Грибова Е.Д.
Государственный университет "Дубна", Дубна, Россия
E-mail: bewltsov1995@mail.ru

К наиболее информативным методам контроля эффективности процесса заводнения нефтяных скважин и изучения фильтрационной неоднородности нефтяного пласта относится индикаторный метод [1]. В последнее время в качестве индикаторов используют алифатические спирты. Данные трассеры имеют склонность к распределению между водной и нефтяной фазами, поэтому их используют как в качестве водных, так распределяющихся индикаторов. Критерием их использования в качестве водных или распределяющихся может служить коэффициент распределения ($К_С$) в системе «пластовая вода – нефть». Однако, минерализация пластовых вод может отличаться более чем на порядок, что может значительно влиять на распределение. В связи с этим были проведены исследования распределение спиртов н- и изо-строения (C_2-C_5) в системе «пластовая вода различной минерализации - нефть».

Для исследований в качестве водной фазы использовали пластовые воды Аригольского (минерализация 45,9 г/дм^3) и Злодаревского (минерализация 262 г/дм^3) месторождений. В качестве модельного соединения углеводородной фракции использовали декан. Концентрацию индикатора определяли методом газовой хроматографии. $К_С$ определяли по отношению концентрации вещества в органической фазе к концентрации вещества в водной фазе. Процесс распределения индикаторов исследовали при температурах 25 и 70 ºС.

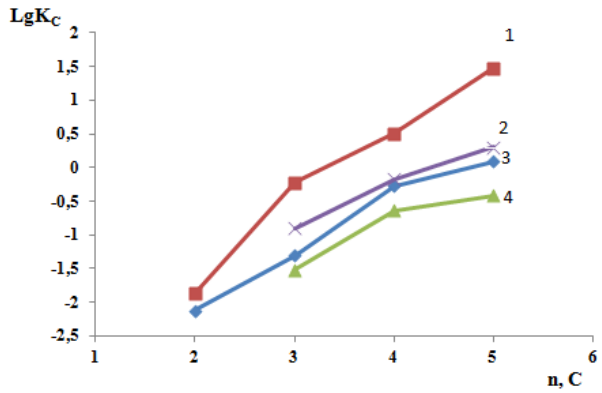


Рис. 1. Зависимость $LgK_С$ от числа углерода в молекуле спирта n н- и изо-строения при 20 ºС
1,2 – спирты н- и изо- строения система «вода Злодаревского месторождения – декан»
3,4 - спирты н- и изо- строения система «вода Аригольского месторождения – декан»

В ходе проведенных исследований показано, что на распределение спиртов в двухфазной системе влияют три фактора: температура, растворимость спирта в воде и нефти и состав пластовой воды.

Список литературы

[1] Чернорубашкин А.И. и др. Применение индикаторных методов для контроля за разработкой нефтяных месторождений. - М. 1985. 40 с.

Фотометрическое определение арсенат- и арсенит-ионов в питьевой воде с использованием редокс-индикатора метиленового голубого

Наянова Ю.В., Елипашева Е.В.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: julja.nayanova@yandex.ru

Определение низких содержаний мышьяка относится к важной аналитической проблеме, поскольку его концентрация как в объектах окружающей среды, так и в некоторых современных материалах лимитируется соответствующими нормативными документами.

Мышьяк в природных водах может находиться в растворенном и взвешенном состоянии, соотношение между которыми определяется компонентным составом воды и значениями pH. Известна различная токсичность соединений мышьяка(III) и мышьяка(V): соединения мышьяка в низшей степени окисления в 25–60 раз токсичнее производных мышьяка(V). Соединения As(III) в воде присутствуют обычно в форме слабой мышьяковистой кислоты H_3AsO_3, а соединения As(V) – в виде значительно более сильной мышьяковой кислоты H_3AsO_4 и ее депротонированых анионов $H_2AsO_4^-$ и $HAsO_4^{2-}$.

ПДК «общего» мышьяка в питьевой воде составляет 0.05 мг/л. Мышьяк в заметных количествах содержится в некоторых минеральных водах. Согласно российским нормативам в лечебно-столовых минеральных водах мышьяка должно быть не более 0.7 мг/л.

Разработана фотометрическая методика раздельного определения низких содержаний оксоформ мышьяка различной токсичности с использованием тиазинового красителя метиленового голубого. При pH 2 – 3 возможно избирательное определение арсенат-ионов методом добавок. В слабокислых средах (pH 5 – 6, HCl) обе формы мышьяка являются реакционноспособными и возможно определение суммарного содержания. Концентрацию арсенит-ионов вычисляли по разности «суммарного аналитического эффекта» (pH 5 – 6) и избирательного действия арсенат-ионов (pH 2 – 3) в присутствии редокс-индикатора.

Выполнен анализ восьми наименований питьевой минеральной лечебно-столовой и лечебной воды Кавказского региона. В каждом случае анализировали от 1-го до 3-х образцов нескольких торговых партий питьевой воды одинаковой маркировки и производителя. Содержание определяемых компонентов соответствует требованиям нормативных документов.

Электрохимическое определение сероводорода в судовом топливе с использованием бумажных микрочипов

Нечаева Д.В., Шишов А.Ю., Булатов А.В.
Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: nechaeva.dv@gmail.com

Определение сероводорода в судовом топливе является важной задачей технологического контроля его качества, так как в растворенном виде это соединение обладает кислотными свойствами и способно вызывать коррозию материалов оборудования. В настоящее время для определения сероводорода в жидких топливах используют спектрофотометрию. Основным недостатком методики является ее трудоемкость и использование больших объемов реактивов, загрязняющих окружающую среду.

В качестве альтернативы в рамках данной работы предложен новый, подход для миниатюризации химического анализа судового топлива. Для этого изготовлен бумажный микрочип, на котором происходит вольтамперометрическое определения сероводорода после его газоадсорбционного выделения из пробы. Такой подход позволил сократить расход пробы до 500 мкг и добиться низких пределов обнаружения сероводорода на уровне 10 ppm. Разработанная методика была использована для количественного определения сероводорода в образцах судового топлива.

Авторы выражают благодарность Правительству РФ за финансовую поддержку при выполнении исследований (Грант Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых МД-6597.2016.3).

Фотометрическое определение сурьмы(III, V) с использованием редокс-индикатора метиленового голубого

Орлова К.А., Елипашева Е.В.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: orlova_ka@inbox.ru

Одной из важных задач экологического мониторинга качества природных вод является определение в них микроконцентраций сурьмы. В природных водах соединения сурьмы находятся в растворенном либо во взвешенном состояниях, в качестве трех- и пятивалентной сурьмы. Источниками поступления сурьмы в природную воду являются техногенные выбросы, сточными водами резиновых, стекольных, красильных, спичечных предприятий. Кроме того, оксид сурьмы(III) используется в производстве

полиэтилентетрафталата (ПЭТ) как катализатор процесса поликонденсации. С течением времени сурьма постепенно вымывается из пластика и попадает в воду. Сурьма может подвергаться биотрансформации с увеличением токсичности, чем вызваны жесткие требования к её допустимому содержанию в природной воде. Эпидемиологические правила и нормы допускают максимальное содержание сурьмы в питьевой воде (расфасованной в емкости) и в воде централизованного водоснабжения – не более 5 мкг/л.

Существует множество методик определения сурьмы в воде. Наиболее распространенным является метод атомно-адсорбционной спектрометрии. Данный метод применяют для определения суммарного содержания всех форм сурьмы. Однако, различные его формы имеют разную токсичность: в частности, Sb(V) и Sb(III). Следовательно, представляет интерес их раздельное определение.

Разработана фотометрическая методика безэкстракционного избирательного определения суммарного содержания Sb(III) и Sb(V) в модельных водных растворах с использованием редокс-индикатора метиленового голубого. Предел обнаружения составляет $1 \cdot 10^{-3}$ мг/л. Предложены оптимальные условия экстракции ионного асоциата, образованного гескахлоридным комплексом сурьмы(V) и катионом метиленового голубого. Это позволило уменьшить предел обнаружения Sb(V) до $5 \cdot 10^{-4}$ мг/л и раздельно определить содержание Sb(V) и Sb(III) в растворе.

Установлено допустимое массовое отношение сопутствующих ионов в природной воде (SeO_3^{2-}, SeO_4^{2-}, I^-, IO_3^-, IO_4^-, BrO_3^-). Относительная погрешность не превышает 10%. Разработанная методика по чувствительности и избирательности превосходит известные способы фотометрических определений и находится на уровне хроматографических методов анализа.

Изотопный анализ высокообогащенного тетрафторида кремния-28 методом ИСП МС высокого разрешения

Отопкова П.А.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых Российской академии наук, г. Нижний Новгород, Россия
E-mail: otopkova@ihps.nnov.ru

Высокообогащенный, химически чистый монокристаллический ^{28}Si рассматривается, как материал для создания нового эталона массы и уточнения числа Авогадро. Для центрифужного разделения изотопов кремния в качестве рабочего газа используется SiF_4. Высокие требования к изотопной чистоте ^{28}Si ставят задачу контроля изотопного состава кремния на всех стадиях конверсии тетрафторида кремния в монокристаллический ^{28}Si.

ИСП МС - универсальный метод, позволяющий контролировать изотопный состав кремния в растворах. Для обогащенного кристаллического ^{28}Si разработана методика прецизионного изотопного анализа на многоколлекторном ИСП МС [1]. Изотопный анализ высокообогащенного $^{28}SiF_4$ на газовых масс-спектрометрах требует замены всех деталей, содержащих кремний, для предотвращения изотопного разбавления.

Цель работы - разработка методики изотопного анализа кремния-28 в виде $^{28}SiF_4$ на масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой ELEMENT 2. Проведены исследования по отбору проб из газовой фазы и их конверсии в раствор. Исследовано влияние режимов регистрации спектров и влияние компонентов раствора на стабильность аналитического сигнала. Установлено, что наличие в анализируемом растворе фтороводородной кислоты, используемой для перевода кремния в раствор, приводит к снижению аналитического сигнала на ≈ 15% в течение часа. Высокая концентрация кремния в растворе 0,2 - 0,3%, необходимая для реализации пределов обнаружения «примесных» изотопов - $n\times10^{-6}$%, вызывает значительное подавление сигналов и осаждение диэлектрической пленки диоксида кремния на конусах, что приводит к значительному (20 - 30% в час) спаду сигнала во времени. Для корректировки этих эффектов была исследована возможность применения внутреннего стандарта.

В качестве внутреннего стандарта рассматривали элементы с потенциалом ионизации (ПИ) близким к ПИ кремния. Установлено, что наилучшая сходимость результатов измерений получена при использовании в качестве внутреннего стандарта элементов Cu, Ga, W.

Список литературы

[1] Pramann A., Rienitz O., Schiel D., Güttler B. and Valkiers S. Novel concept for the mass spectrometric determination of absolute isotopic abundances with improved measurement uncertainty: III. Molar mass of silicon highly enriched in 28Si.// Int. J. Mass Spectrom. 2011. v.305. №1. pp. 58-68.

Фотометрическое редокс – определение хромат-ионов и катионов Cr^{3+} в питьевой воде централизованного водоснабжения

Панкратова А.А., Елипашева Е.В.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: nyura.pankratova.94@mail.ru

Соединения хрома могут присутствовать в воде в двух степенях окисления: Cr(III) и Cr(VI). Cr(III) устойчив в растворе и в реальных условиях существования водных объектов далее, как правило, не окисляется. Cr(VI), существующий в виде хромат-ионов, относительно устойчив только в аэробных условиях, в отсутствии сравнительно легкоокисляемых органических веществ; при дефиците кислорода и в присутствии восстановителей он быстро

восстанавливается до Cr(III). Соединения хрома, особенно Cr(VI), токсичны и обладают канцерогенным действием, поэтому содержание хрома в водах нормируется.

Существует множество методик определения хрома в воде. Наиболее распространенным является метод атомно-адсорбционной спектроскопии. Данный метод применяют для определения суммарного содержания всех форм хрома. Однако различные его формы имеют разную токсичность.

Исследована реакционная способность редокс- индикатора метиленового голубого по отношению к хромат-ионам и катионам Cr^{3+} в зависимости от кислотности среды. Разработана фотометрическая методика суммарного и раздельного определения низких концентраций Cr(III) и Cr(VI) в питьевой воде централизованного водоснабжения. Проверено мешающее влияние сопутствующих веществ. Пределы обнаружения для Cr(III) и Cr(VI) составляют: $9 \cdot 10^{-4}$ мг/л и $4 \cdot 10^{-4}$ мг/л соответственно.

Предложенная методика использована для раздельного определения хрома(III) и хрома(VI) в воде централизованной системы питьевого водоснабжения г. Нижнего Новгорода и Нижегородской области. Содержание всех форм хрома не превышает установленных норм ПДК.

Возможности атомно-эмиссионной спектрометрии в анализе соков

Разживин А.В., Савинов С.С.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: st032298@student.spbu.ru

В наши дни соки стали неотъемлемой частью человеческого рациона. Они содержат большое количество элементов, которые являются жизненно важными и способствуют нормальной работе организма. Однако произрастание ягод или фруктов на загрязненной местности зачастую приводит к попаданию некоторых токсичных элементов в соки. Кроме того, даже для необходимых организму элементов установлены значения предельно-допустимых концентраций. По этим причинам необходимо производить контроль соков, которые люди потребляют ежедневно.

Проблема определения концентрации элементов широко изучается во всем мире. В виду этого в последнее время появилось много новых методик. Несмотря на то, что данные методы имеют хорошую точность, они, как правило, включают этап пробоподготовки, что увеличивает время анализа и подразумевает использование дополнительных реагентов, повышая вероятность ошибки. Целью данного исследования являлась разработка способа количественного анализа соков без предварительного разложения пробы.

Анализ яблочного, вишневого и апельсинового соков без предварительной пробоподготовки для определения микро- и макроэлементов был осуществлен

методом атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым разрядом по способу сухого остатка [1]. Данная работа включает в себя проверку возможности использования метода расчетом параметров плазмы (табл. 1), в ходе которой было установлено, что значения температуры плазмы и концентрации электронов в пробах и в стандартном водном растворе удовлетворительно согласуются, что позволяет использовать данную методику. Кроме того, установлено необходимое количество образца для определения элементов без матричного влияния и без образования сахарной пленки на торце электрода, а также изучена возможность хранения проб при различных условиях (время хранения температура, материал сосуда и наличие воздуха).

Таблица 1. Параметры плазмы

Образец/Количество капель	Температура, K	Концентрация электронов, $см^{-3}$
Апельсиновый сок/1 капля	4300±300	$(6,9±0,9)\cdot10^{13}$
Апельсиновый сок/2 капли	4300±200	$(11±1)\cdot10^{13}$
Апельсиновый сок/3 капли	4200±200	$(7±2)\cdot10^{13}$
Стандартный раствор/3 капли	4300±200	$(2,0±0,7)\cdot10^{13}$

Список литературы

[1] Дробышев А.И., Савинов С.С. Дуговой атомно-эмиссионный цифровой спектрографический анализ жидких биопроб с использованием МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015, т. 81. № 1 (II), с. 142-145.

Применение тлеющего разряда для очистки сточных вод, загрязненных хлорорганическими соединениями

Семенова Е.Р., Гущин А.А., Извекова Т.В., Шулык В.Я.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: a_guschin@bk.ru

Загрязнение гидросферы устойчивыми к биологическому разложениями веществами приобретает глобальный характер. К подобным веществам относятся фенолы, хлорорганические соединения (ХОС) и пестициды. Из-за высокой токсичности и химической устойчивости данных соединений, традиционные методы очистки воды являются не эффективными при обработке сточных вод, содержащих данные поллютанты.

Одним из направлений решения проблемы загрязнения окружающей среды токсикантами является использование методов химии высоких энергий (ХВЭ). Для методов ХВЭ характерна высокая эффективность деструкции обрабатываемых соединений.

В качестве объекта исследования использовались водные растворы 2,4-дихлорфенола с начальной концентрацией от 5 – 15 мг/л.

Эксперимент проводился на установке, основным элементом которой является рабочая камера (рис. 1). Эксперименты проводились при токе разряда I = 80 мА, напряжении 5 кВ (киловольт).

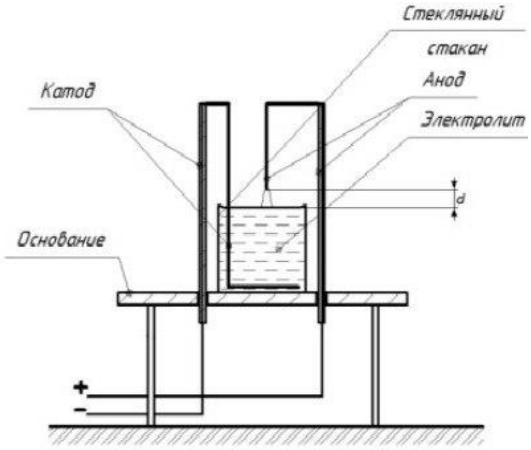


Рис. 1. Схематическое изображение рабочей камеры экспериментальной установки.

При обработке водных растворов 2,4-ДХФ в тлеющем разряде наблюдаются процессы деструкции исходного соединения с эффективностью не менее 80 %. В качестве основных продуктов деструкции 2,4-ДХФ были зарегистрированы хлорид ионы, и CO_2 в газовой фазе.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что использование тлеющего разряда позволяет эффективно разрушать устойчивые химические соединения, присутствующие в воде.

Об одной модели динамики сорбции органических молекул мезопористыми материалами

Семенов А.М.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
E-mail: andy_semenov@mail.ru

Работа посвящена разработке модели и нахождению закономерностей сорбции молекул мезопористыми твердотельными материалами в режиме фронтальной хроматографии. Основное внимание в работе уделено решению задачи динамики сорбции веществ пористыми материалами с упорядоченной структурой. В рамках модельных предположений (время установления равновесия между концентрациями растворенных молекул в области контакта жидкость-гранула значительно меньше, чем характерное время процесса сорбции) определяется толщина диффузионного слоя, а также диффузионная плотность потока. Для малых скоростей течения получена модель кинетики адсорбции в предположении, что скорость захвата молекул контролируется диффузией этих молекул от поверхности гранул в ее объем. При этом

учитывается заключительная стадия этого процесса, характеризующегося определенным временем релаксации.

Для количественного описания сорбционных процессов вводится безразмерный параметр, определяющий соотношение между скоростями и характеристическим временем диффузионных процессов примесных молекул в жидкости и твердом теле. Малые значения этого параметра свидетельствуют об относительной медленности диффузионного процесса внутри твердого тела. Как правило, при рассмотрении процесса сорбции задача ее динамики решалась в условиях отсутствия внутридиффузионного лимитирования[1]. В настоящей работе изучен случай, лишенный этого ограничения. Оказалось, что форма фронта концентрации для разбавленных растворов, определяется только одним параметром. При больших величинах этого параметра фронт является симметричным и размытым. Ширина этого фронта обратно пропорциональна концентрации примесных молекул в жидкости. При достаточно больших концентрациях примесных компонентов, соответствующих условию насыщения в адсорбате ширина фронта сужается, а форма фронта приближается к экспоненциальной.

Список литературы

[1] Карпов С. И., Корабельникова Е. О. // Журнал физической химии, 2015, Т. 89, С. 1030–1037.

Ионохроматографическое определение фторидов, бромидов и нитратов в питьевой воде различной минерализации

Сироткин Р.Г., Елипашева Е.В.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: roman_sirotkin94@mail.ru

Сложность анализа питьевых столовых и минеральных вод заключается в том, что достоверность результатов зависит от химического состава воды различного происхождения (влияние матрицы на селективность и чувствительность определения), концентрации и состояния растворенных веществ (свободные или связанные формы). Поэтому унифицированной методики определения токсикантов, а именно фторид, бромид и нитрат- ионов в минеральных водах методом ионной хроматографии не существует. Главная задача выбора оптимального варианта ионной хроматографии заключается в снижении предела обнаружения. С другой стороны, учитывая сравнительно большое содержание матричных компонентов не менее важно повысить избирательность анализа. Выбор оптимального сорбента для контроля низких содержаний токсичных анионов в минеральных водах является весьма актуальной задачей.

Изучены возможности классического 2-х колоночного варианта ионной хроматографии для определения некоторых неорганических анионов с разделением на различных сорбентах («ANIEKS-N», «ОКА-I», «ХИКС» «КАНК-Аст»). Использовали карбонатный и аминокислотный элюенты и кондуктометрическое детектирование.

Предлагается использовать анионит «КАНК-Аст» и аминокислотный элюент для определения фторид-, бромид- и нитрат-ионов в минеральных водах.

Осуществлен анализ микрокомпонентов (F^-, NO_3^-, Br^-) в бутилированной минеральной воде различных регионов России. Уровень содержания нормируемых компонентов изменяется в достаточно широких пределах и, в большинстве случаев, не превышает величин ПДК. Различные типы питьевой воды имеют самый разнообразный анионный состав. Концентрация фторид-ионов в подземных водах подчиняется произведению растворимости CaF_2.

Правильность результатов анализа подтверждена методом добавок.

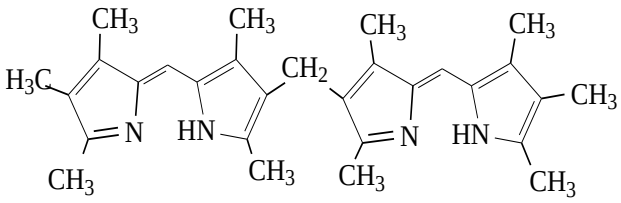
Экстракционно-фотометрическое обнаружение катионов цинка с использованием 3,3′-бис(дипиррометена)

Созонов Д.И.[1], Бумагина Н.А.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
E-mail: Super_DK@mail.ru

Исследование возможности определения малых концентраций таких опасных металлов, как ртуть, кадмий и цинк в различных объектах является актуальной задачей аналитической химии. Для этого необходим поиск методов контроля содержания таких тяжелых металлов в объектах. В настоящее время для целей анализа применяются различные методы современной аналитической химии, основанные на измерении различных физико-химических свойств определяемых веществ (ионов) или продуктов их химических превращений (аналитических реакций). Одним из высокочувствительных методов является экстракционно-фотометрический метод.

В докладе представлены первые результаты экстракционно-спектрофлуориметрического определения ионов цинка из водного раствора с использованием декаметилзамещенного 3,3′-*бис*(дипиррометенового) сенсора ($H_2L \cdot 2HBr$). Как показано на рис. 1, 3,3′-*бис*(дипиррометен) $H_2L \cdot 2HBr$ дает слабую флуоресценцию (спектр 1). Обнаружение катионов Zn^{2+} проводили путем экстракции катионов из водной фазы в раствор 3,3′-*бис*(дипиррометенового) лиганда (H_2L) в хлороформе. После интенсивного смешения двух фаз и полного расслаивания в системах $Zn(AcO)_2$ (вода) – H_2L

(хлороформ) органическую фазу с комплексом переносили в кювету и регистрировали электронные спектры поглощения и флуоресценции. В результате экстракции происходит заметное увлечение интенсивности флуоресценции с красным (26 нм) сдвигом вследствие образования комплекса $[Zn_2L_2]$ (спектр 2).



$H_2L \cdot 2HBr$

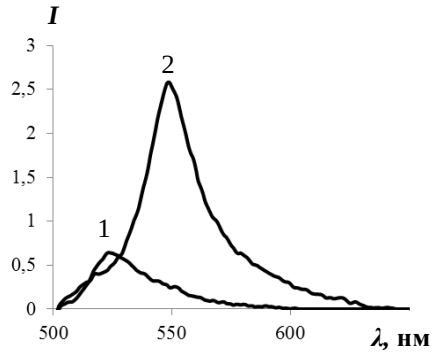


Рис. 1. Спектры флуоресценции $H_2L \cdot 2HBr$ в $CHCl_3$ до (1) и после (2) экстракции Zn^{2+} из воды.

Исследовано мешающее влияние, оказываемое катионами ряда щелочных, щелочно-земельных и тяжелых металлов на определение катионов Zn^{2+}.

Спектрофотометрическое определение 2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфанил)уксусной кислоты

Стахевич С.И.[1], Горбацевич Г.И.[2]
[1]*Белорусский государственный медицинский университет, Минск, Беларусь*
[2]*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*
E-mail: sergeu19_95@mail.ru

Многие производные *о*-дифенолов и *о*-аминофенолов способны замедлять процессы окисления и свободно-радикальные реакции фрагментации важнейших биомолекул. Соединения этого ряда обладают высоким индексом биологической активности, среди которых найдены высокоэффективные антиоксиданты, антигипертензивные, антиаллергические и антимикробные средства. В работе [1] на модели фагоцитарной генерации АФК было показано, что 2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфанил)уксусная кислота (L) способна нейтрализовать *О*-центрированные и *С*-центрированные радикалы и демонстрирует антиоксидантную активность в модельных химических системах, что может быть использовано для создания нового класса лекарственных средств. Вместе с тем высокие концентрации фенольных соединений оказывают выраженное прооксидантное и токсическое действие *in vivo*, обусловленное окислением исходных соединений в семихиноны и хиноны, что ставит перед исследователем задачу в контроле количественного содержания вещества. Кроме того, показано, что комплекс Ag(I) с L проявляет высокий уровень антимикробной активности (МИК < 1,5 мкг/мл), а

исследования острой токсичности позволяют отнести его к малотоксичным веществам ($ЛД_{50}$ > 1000 мг/кг) [2].

Целью исследования является разработка методики количественного определения L и ее валидация. Суть методики заключается в приготовлении спиртового раствора образца и последующем его разведении до содержания L 1,0–100,0 мкг/мл. Измерение оптической плотности раствора проводили на спектрофотометре Solar PB2201 при длине волны 295 нм, а в качестве раствора сравнения использовали этанол. В диапазоне концентраций L 1,0–100,0 мкг/мл уравнение зависимости оптической плотности от концентрации L в растворе имеет вид y = 9,759x + 0,0129 (r = 0,999). Процент восстановления находится в области от 95,8 % до 103,3 %, его средняя величина составила 101,2 %. Доверительный интервал составил 10,0±0,3 мкг/мл (ε = 3,27 %). В диапазоне концентраций L 1,0–100,0 мкг/мл методика имеет приемлемую линейность, правильность, сходимость, робастность и пригодна для количественного определения L в субстанции.

Список литературы

[1] Бизунок Н.А. // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. 2011. № 3. С. 83-88.

[2] Loginova N.V. // Polyhedron. 2005. V. 24. № 5. P. 611-618.

Алкалиметрическое определение 2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфанил)уксусной кислоты

Стахевич С.И.[1], Горбацевич Г.И.[2]

[1]*Белорусский государственный медицинский университет, Минск, Беларусь*

[2]*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

E-mail: sergeu19_95@mail.ru

Свободные радикалы и реакции с их участием играют важную роль в этиологии и патогенезе многих заболеваний человека, а также в старении организма в целом, поэтому возникает необходимость использования антиоксидантов. Установлено, что как «классические» антиоксиданты (α-токоферол, ионол, эмоксипин, аскорбат, мелатонин), так и новые ди-*трет*-бутильные производные фенола (ТБФ) и пирокатехина являются активными ингибиторами свободнорадикальных реакций в модельных химических системах – они эффективно подавляют индуцированную и спонтанную генерацию АФК макрофагами. Среди ТБФ высокий уровень антиоксидантной активности, сопоставимый с действием «классических» антиоксидантов, проявляет 2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфанил)уксусная кислота (L) [1]. Поэтому L может рассматриваться в качестве перспективного соединения для создания нового лекарственного средства, однако за счет редокс-процесса возможно образование хиноновой формы L и проявление токсичности L *in vivo*, что требует строгого соблюдения режима дозирования. В работе была осуществлена разработка и валидация методики количественного определения L в субстанции.

Количественное определение L в субстанции осуществляли путем потенциометрического титрования. Навеску испытуемого образца, взвешенную с точностью 0,2 мг, растворяли в спирте, доводили до 25 мл и титровали 0,01 М раствором натрия гидроксида на иономере И-160МП при постоянном перемешивании в присутствии стеклянного индикаторного электрода. После установления равновесия фиксировали значения потенциала и по полученным данным строили интегральные и дифференциальные кривые титрования и рассчитывали содержание L в испытуемых образцах.

В диапазоне масс L 1,0–20,0 мг уравнение зависимости объема титранта от массы анализируемой навески L имеет вид $y = 0,3166x + 0,0221$ ($r = 0,998$). Процент восстановления находится в области от 96,2 % до 104,0 %, его средняя величина составила 102,1 %. Доверительный интервал составил 20,0±0,9 мг ($\varepsilon = 4,61$ %). Таким образом, в диапазоне масс L 1,0–20,0 мг методика имеет приемлемую линейность, правильность, сходимость, робастность и пригодна для количественного определения L в субстанции.

Список литературы

[1] Бизунок Н.А. // Медицинский журнал. 2011. № 2. С. 12-16.

Анализ пентакарбонила железа методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой

Стешин М.О., Белозеров Ю.С.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых Российской академии наук, г. Нижний Новгород, Россия
E-mail: maksimka_tan@yahoo.com

Пентакарбонил железа (ПКЖ) $Fe(CO)_5$ представляет собой жёлто-оранжевую жидкость с температурой кипения 103Ст°С. Он используется для получения высокодисперсного железа высокой чистоты (карбонильного железа), получения чистого оксида железа, при получении тонких плёнок из железа и его оксида, а также при изотопном разделении. Изотопы железа используются в науке, медицине, ядерной промышленности и для их применения важна высокая изотопная и химическая чистота. Наиболее вероятными примесями в пентакарбониле железа являются карбонилы других переходных металлов.

Анализ изотопного и элементного состава железа методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме (ИСП-МС), позволяет одновременно определять более 60 элементов с низкими пределами обнаружения. Определение изотопов молибдена и вольфрама затруднено наличием полиатомных ионов содержащих изотопы железа, аргона и кислорода. Для их раздельного определения требуются приборы с разрешением

более 10 000. Определение примесей титана, хрома, никеля и цинка затруднено наличием изобарных наложений.

Целью работы является разработка методики анализа пентакарбонила железа методом ИСП-МС высокого разрешения.

Использование в ИСП-МС режима среднего разрешения (4000) позволяет исключить большинство полиатомных наложений при определении примесного состава железа. Анализ ПКЖ методом ИСП-МС требует перевода пробы в раствор. Были исследованы разные способы переведения исследуемого образца в раствор: с помощью азотной кислоты; смеси азотной и соляной кислот; с помощью смеси HCl + H_2O_2. Минимальные потери при переводе пробы в раствор и низкие пределы обнаружения были достигнуты при использовании смеси концентрированной соляной кислоты и 30%-ого пероксида водорода в соотношении 1:6. Пределы обнаружения для широко распространенных примесей в ПКЖ составили $10^{-6} \div 10^{-5}$%, для менее распространенных примесей Co, Cd, W - 10^{-7} %. При анализе фракций, полученных при дистилляционной очистке, обнаружено концентрирование примеси никеля в легких фракциях, а примесей Cr, Mo и W в тяжелых.

Энантиоселективные адсорбенты на основе супрамолекулярных сетчатых структур

Сухарева Д.А., Самойлова И.В., Мусабиров Д.Э., Гуськов В.Ю., Гайнуллина Ю.Ю.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: suhareva470@mail.ru

В настоящее время интенсивное развитие получают исследования в области распознавания и определения энантиомеров различных органических соединений. Создание поверхностей, обладающих способностью к хиральному разделению, является решением данной задачи. Несколько лет назад было обнаружено, что ахиральные молекулы типа урацила, меламина и циануровой кислоты, а также других схожих по строению веществ способны образовывать хиральные супрамолекулярные структуры, за счёт нарушения симметрии при самосборке. В настоящей работе показана супрамолекулярная хиральность структур на основе меламина и циануровой кислоты.

В качестве исходных адсорбентов использовались Inerton NAW (Chemapol, Czech Republic) и Carboblack C (Restek, USA). Модифицирование поверхности меламином и циануровой кислотой проводилось из водно-спиртового раствора путём упаривания растворителя на магнитной мешалке Dragon MS-H280-Pro при 30±0.5 ˚C. Количество наносимого модификатора составляло 10% от массы исходного носителя.

Супрамолекулярная хиральность показана двумя методами: газовая хроматография и поляриметрия. Хроматографическое исследование проводилось на хроматографе Цвет-500М с пламенно-ионизационном детектором. Длина колонки составила 1 м., диапозон рабочих температур от 70

до 140˚С. В качестве оптических тест-сорбатов использовались 2-хлорбутан, 2-бромбутан, 2-бутанол и 2-пентанол. Метод поляриметрии выполнялся на автоматическом поляриметре Atago AP-300. Использовалась кювета размером 100 мм и объёмом 5 мл. Длина волны равнялась 589 нм. Исследуемым рацематом был DL-ментол (Acros organics, Geel, Belgium).

Методом поляриметрии было обнаружено, что добавление модифицированной меламином ГТС к рацемату ментола привело к изменению угла вращения с 0.00±0.01 для исходного раствора до -0.10±0.01˚. Для образца ГТС с циануровой кислотой изменение угла вращения было меньшим – до -0.05±0.01˚. Для аналогичных образцов на основе инертного носителя наблюдались такие же значения изменения угла вращения.

Методом газовой хроматографии было обнаружено, что инертный носитель с циануровой кислотой проявляет наилучшую энантиоселективность при 70, 130 и 140 ˚С. Наибольший фактор разделения наблюдался для 2-бутанола (α=2.13) при 140˚С, для 2-бромбутана и 2-хлорбутана фактор разделения составил 1.35 и 1.24 соответственно. В свою очередь разделение 2-бромбутана на Carbopack C, модифицированной циануровой кислоты проходит с фактором разделения α=3,16.

Таким образом, методами газовой хроматографии и поляриметрии показана возможность хирального разделения рацематов.

Разделение энантиомеров органических соединений сорбентом на основе супрамолекулярных структур с индуцируемой хиральностью

Нафикова А.Р., Шайхитдинова Ю.Ф., Сухарева Д.А., Гуськов В.Ю.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: suhareva470@mail.ru

На сегодняшний день создание новых поверхностей, способных к хиральному разделению, является актуальным по причине оптической активности широкого круга лекарств и биологически активных соединений и для таких областей аналитической химии, как химические и биологические сенсоры, а также газовая и жидкостная хроматография имеет огромное значение. По литературным данным на образование хирально упорядоченной супраструктуры важное влияние оказывает направленное воздействие. Индуцированная хиральность возникает под воздействием интенсивного направленного размешивания, ультразвуковых волн и поляризованного света. В настоящей работе методом газовой хроматографии изучена возможность разделения энантиомеров на адсорбенте, покрытом слоем супрамолекулярных структур циануровой кислоты в режиме направленного потока частиц.

В качестве исходного адсорбента был выбран инертный носитель Inerton NAW. Для изучения хиральности циануровую кислоту наносили на поверхность инертного носителя. Количество наносимого модификатора составляло 10% от массы исходного сорбента. Модифицирование поверхности

проводилось из водно-спиртового раствора путём упаривания растворителя при 60±0.5 ˚С под воздействием ультразвуковых волн на ультразвуковой бане Elma S 15H с высокопроизводительным ультразвуковым преобразователем частотой 37 кГц.

Исследование проводилось на хроматографе Цвет-500М с пламенно-ионизационном детектором. Длина колонки составила 0,5 м., диапозон рабочих температур варьировался от 60 до 120˚С. В качестве оптических тест-сорбатов использовались 2-хлорбутан, 2-бромбутан, 2-бутанол и 2-пентанол. Для успешных разделений из полученных хроматограм был рассчитан фактор селективности.

Было обнаружено, что инертный носитель с циануровой кислотой проявляет наилучшую энантиоселективность при 60 и 70˚С. Наибольший фактор разделения наблюдался для 2-пентанола при 60˚С и составил 2,217.

Таким образом, в результате данной работы показано, что ультразвуковое воздействие индуцирует хиральность супрамолекулярных структур циануровой кислоты на инертном носителе и разделение энантиомеров органических соединений становится возможным.

Сорбция скандия из сернокислых растворов на катионитах

Титова С.М., Смирнов А.Л., Рычков В.Н., Свирский И.А., Суханова П.В.
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия
E-mail: AvotitMS@mail.ru

Как известно, скандий является рассеянным элементом. К источникам, составляющим сырьевую базу скандия, относятся красные шламы, гидролизная кислота производства TiO_2, растворы подземного выщелачивания урана [1]. Одним из основных методов извлечения скандия является ионный обмен; переработке, как правило, подвергаются кислые растворы. Поэтому необходимо осуществлять выбор ионита, исходя из его сорбционных свойств при заданных условиях.

Сорбцию скандия катионитами вели из модельных растворов в статическом режиме при соотношении фаз Т:Ж=1:500. Содержание скандия в исходном растворе составило 100 мг/дм^3, концентрацию серной кислоты варьировали в диапазоне (1 – 150) г/дм^3.

Увеличение содержания кислоты в исходном растворе, в рассматриваемом интервале, подавляет сорбцию скандия (рис.1). Катионит марки Purolite C 160 с сульфоновой функциональной группировкой рекомендуется для переработки скандийсодержащих растворов с концентрацией серной кислоты менее 25 г/дм^3. Полифункциональный катионит ЭКО-10М позволяет извлекать скандий даже из сильнокислых растворов. Карбоксильные катиониты марок КБ-1 и КБ-

4-12, а также иониты Tulsion CH 90 и Purolite S 930 с иминодиацетатными функциональными группировками для сорбционного извлечения скандия в рассматриваемых условиях не пригодны.

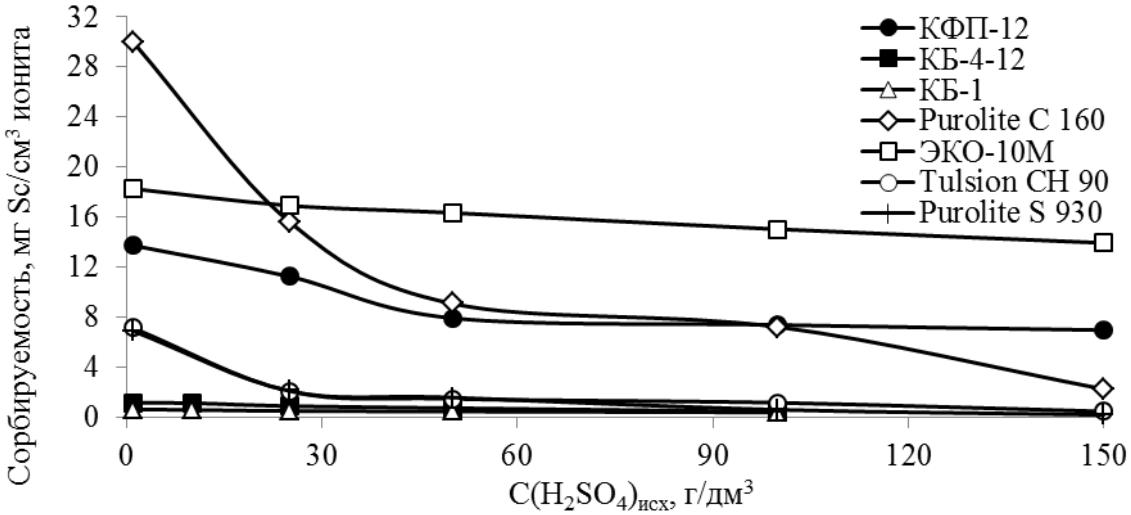


Рисунок 1. Зависимость сорбируемости скандия от концентрации серной кислоты в исходном растворе.

Список литературы

[1] Li D, Wang C // Hydrometallurgy. 1998. V. 48. P. 301 – 312.

Таблица растворимости: прочерки и знаки вопроса

Трамбицкий А.[1], Абражеев Р.В.[2]
[1]*Школа Юного Исследователя ИПФ РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

Таблица растворимости является вторым по важности химическим документом для школьников после Периодической системы, однако многие не знают, что означают прочерки и знаки вопросов в Таблице растворимости и, тем более, не могут объяснить причины их появления. Неполнота знаний о тех соединениях, которым в Таблице растворимости соответствуют прочерки и знаки вопросов, является проблемой.

Целью работы является получение и обобщение информации о тех неорганических соединениях, которым в таблице растворимости соответствуют прочерки и знаки вопросов. Объектами исследования являются некоторые неорганические соединения. Для достижения поставленной цели решается ряд задач: обобщение информации о прочерках и знаках вопроса в Таблице растворимости; сравнение информации приведенной в разных версиях Таблицы растворимости; сравнение значимости роли катиона и аниона в появлении прочерков и знаков вопроса в Таблице растворимости; выполнение на практике

реакций сопровождающиеся образованием выше названных веществ; анализ полученных соединений с использованием качественных реакций и химических и инструментальных методов количественного химического анализа; обобщение полученной информации и оформление полученных результатов.

Для выполнения работы используются такие методы как «Мокрый» качественный химический анализ, триметрический метод, рентгенофлуоресцентный анализ.

В ходе исследования получена информация, отсутствующая в обобщенном виде в доступных источниках, расширяющая химический кругозор школьников; сделаны теоретические обоснования появления прочерков и знаков вопроса в Таблице растворимости.

Разделение сульфатов и нитратов при использовании методов ионного обмена

Трус И.Н., Гомеля Н.Д., Флейшер А.Ю., Воробьева В.И.
Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», Киев, Украина
E-mail: inna.trus.m@gmail.com

Природные водоемы зазнают значительную антропогенную нагрузку, что приводит к обострению проблем обессоливания природных и сточных вод. В основном повышение минерализации воды в поверхностных водоемах связано со сбросом сточных вод, которые характеризуются повышенным содержанием солей [1]. Ситуация усугубляется за счет значительного сброса высокоминерализованных кислых шахтных вод с высоким содержанием сульфатов. Для очистки вод с высоким содержанием хлоридов и сульфатов предпочтение отдают методам обратного осмоса. Однако нет эффективных методов переработки концентратов, которые содержат хлориды и сульфаты в значительных концентрациях. Поэтому целью данной работы было изучение процессов ионообменного разделения сульфатов и нитратов, что позволит разработать малоотходные технологии деминерализации воды.

Процессы ионообменного разделения сульфатов и нитратов проводили при использовании высокоосновного анионита АВ-17-8 в NO_3^- форме. Для регенерации анионита при переводе его в NO_3^- форму использовали 10%-й раствор нитрата натрия. Расход растворов при сорбции составлял 10–15 $см^3$/мин, при регенерации 1–5 $см^3$/мин.

В работе использовали модельные растворы на основе водопроводной воды, которые содержали нитраты в концентрациях от 100 до 1000 мг/$дм^3$, сульфаты от 800 до 1500 мг/$дм^3$. Чтобы в воду не попадали другие ионы, кроме нитратов, анионит использовали в NO_3^- форме. При концентрации сульфатов 800 мг/$дм^3$ в присутствии нитратов емкость анионита по сульфатах до проскока

составляла 917 мг-экв/дм^3, полная обменная емкость при данных концентрациях достигала 1744 мг-экв/дм^3. С повышением концентрации нитратов в воде селективность анионита по сульфатах падала. При росте концентрации сульфатов и нитратов в воде эффективность разделения снижается. При концентрациях сульфатов ниже 800 мг/дм^3 и нитратов до 100 мг/дм^3 эффективность разделения данных ионов является достаточной для получения индивидуальных веществ или продуктов, пригодных для использования при обессоливании вод, содержащих сульфаты и нитраты. В данном случае при регенерации ионита в SO_4^{2-} форме 10%-м раствором нитрата натрия степень десорбции сульфатов достигает 96 %, что является вполне удовлетворительным результатом для его дальнейшего использования.

Список литературы

[1] Агапов А.Е., Навитный А.М., Каплунов Ю.В., Харионовский А.А. Шахтные и карьерные воды угольной промышленности // Справочный обзор. М.: Центральный издательский дом. 2007. 357 С.

Разработка экстракционно – сорбционной технологии выделения пектина из хвойных пород древесины с применением капиллярного электрофореза в качестве инструмента контроля процесса

Федоров Н.С., Федорова О.В.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: odo.gturp@mail.ru

В настоящее время пектин используется в различных отраслях промышленности в качестве исходного сырья для изготовления поверхностноактивных веществ, сорбентов, в том числе энтеросорбентов, лекарственных препаратов. Нами отрабатывается принципиально новая технология выделения пектина из растительного сырья, в первую очередь, из коры хвойных пород древесины с минимальным расходом реагентов.

Особенностью данной технологии является сочетание процессов экстракции и сорбции пектиновых веществ в одном реакционном модуле, что обеспечивает возможность переработки сырья с относительно низким содержанием пектина в твердой фазе, т. е. сырья, которое раньше с практической стороны не рассматривалось. К таким видам сырья можно отнести лен, стебли табака, кору хвойных пород древесины.

В работе использовали способность пектина связываться с ионами жесткости в составе протопектина стехиометрическими соотношениями при определении, которых возможно анализировать процесс экстракции и сорбции (рис.1,2).

Ионы металлов определяли на установке капиллярного электрофореза «Капель 103 Р» по классическим методикам. В качестве модельных растворов мы использовали модельные пробы воды Сегежского комбината.

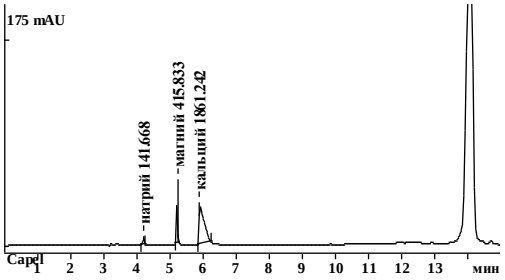


Рис. 1. Модельная вода.

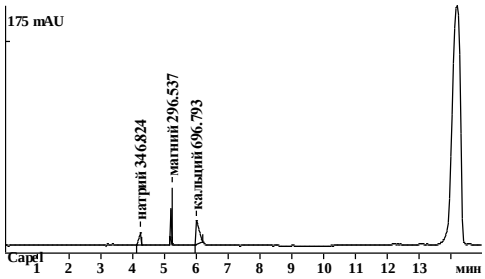


Рис. 2. Модельная вода после сорбции пектином.

Список литературы

[1] В. В. Арасимович, С. В. Балтага, И. П. Пономарева «Методы анализа пектиновых веществ, гемицеллюлоз и пектолитических ферментов в плодах» 1970 г. Кишинев - 84 с;

[2] С. М. Гребенюк, В. М. Лысянский «Экстрагирование в пищевой промышленности» 1987 г Москва - 192 с;

[3] С.Т.Минзанова «Пектины из нетрадиционных источников: структура, свойства и биологическая активность» Печать-Сервис-XXI век, Казань 2011г, 284 с.

Определение кофеина в различных сортах чая, кофе и фармпрепаратах

Хохрина Т.С.
МАОУ лицей № 38, Нижний Новгород, Россия

В последнее время интерес к вопросам экологии питания растет. Одними из самых распространенных напитков в мире являются чай и кофе. В своей работе мы руководствовались желанием установить не только наличие кофеина в различных сортах чая и кофе, но и его содержание в стандартной порции напитка. Провести анализ содержащих кофеин препаратов Кофетамин Цитрамон П.

Для обнаружения кофеина использованы мурексидная реакция и метод ультрафиолетовой спектроскории. В качестве стандарта использован фармакопейный препарат кофеин-бензоат натрия в ампулах (далее кофеин). Водные растворы кофеина готовили растворением определенных объемов препарата. При нагревании раствора кофеина в присутствии концентрированной азотной кислоты он окисляется до амалиновой кислоты, которая при добавлении концентрированного раствора аммиака образует мурексидную соль красного цвета. По этой реакции обнаружен кофеин в

анализируемых фармпрепаратах. Собственная окраска заваренных чая и кофе мешает обнаружению кофеина в этих напитках.

Метод ультрафиолетовой спектроскопии позволяет обнаружить кофеин и в окрашенных растворах. Спектры поглощения раствора кофеина и анализируемых растворов сняты на спектрофотометре Uv mini–1240 в кварцевой кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см. Установлено, что спектр поглощения кофеина имеет максимум при длине волны 273 нм. Аналогичны спектры поглощения растворов проанализированных фармпрепаратов и напитков, что свидетельствует о присутствии кофеина.

Определение кофеина в напитках и препаратах проводили методом градуировочного графика, построенного по растворам кофеин-бензоата натрия при длине волны 273 нм. Для определения содержания кофеина в различных напитках были заварены разные сорта чая и кофе в соответствии с рекомендациями на упаковках. Измеряли оптическую плотность таких растворов и по градуировочному графику определяли содержание кофеина. Установлено, что содержание кофеина в фармпрепаратах соответствует заявленному, а в чае и кофе зависит от вида, сорта и способа заварки напитка.

Научные руководители: к.х.н., доцент ННГУ им. Лобачевского, Кулешова Н.В., заслуженный учитель РФ, учитель химии МБОУ лицея № 38 Венкова С.И.

Список литературы

[1] Пильникова Н.Н. «Индивидуальный проект обучающихся по химии 10-11 классы». Учебно – методическое обеспечение образовательного маршрута. Волгоград. 2016. Издательство «Учитель, 2015».

[2] Книга для чтения по органической химии. Пособие для учащихся. М., «Просвещение», 1975.

Газохроматографическое определение гидразина в воздухе

Чичкина А.И., Хмелева М.В., Тюлина Н.Е., Зорин А.Д., Занозина В.Ф.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

В связи с развитием космонавтики и космической техники заметно возрос интерес к гидразину, где он используется в качестве топлива ракет и реактивных двигателей. Гидразин применяется и в других отраслях народного хозяйства, сельском хозяйстве, в химии полимеров и т.д. С расширением направлений использования гидразина, возрастают транспортные перевозки, проблемы хранения гидразина, ликвидации его отходов, обладающих сильным физиологическим действием, вследствие высокой токсичности. Предельно-допустимая концентрация гидразина в воздухе составляет 0,1 мг/м^3, а ПДК в воде водоемов санитарно-бытового водопользования принята равной 0,01 мг/дм^3.

Из всего разнообразия методов анализа на практике чаще всего используется фотометрическое определение, основанное на специфической способности гидразина образовывать окрашенные вещества при конденсации с альдегидами.

Нами предложен и реализован метод газохроматографического определения гидразина в воздухе.

Способ состоит в поглощении гидразина из воздуха в абсорбере содержащем ацетон.

Реакция гидразина происходит в одну стадию:

$$N_2H_4 + 2\ CH_3COCH_3 = (CH_3)_2CNNC(CH_3)_2$$ (2-пропаноназин)

Образуется устойчивое и летучее соединение пригодное для использования в хроматографии.

Газохроматографический анализ (Г/Х) проб, выполняется на газовом хроматографе «Цвет-800», снабженным селективным к азотсодержащим соединениям термоионным детектором (ТИД). Разделение газовой смеси осуществляется в стеклянной колонке (длина 2 м, внутренний диаметр 3 мм). В качестве сорбента используется Хроматон N-AW-HMDS, предварительно обработанный спиртовым раствором КОН с нанесенным на него в качестве разделяющей фазы Карбовакс 20М в количестве 15 % от массы твердого носителя. Регистрация сигналов детектора и обсчитывание хроматограмм проводится с использованием программного комплекса «ЦветХром».

В ходе выполнения работы были определены времена удерживания ацетона и гидразина. Они составили: 46 с для ацетона, 246 с – для гидразина. Построена градуировочная зависимость гидразина в ацетоне и определены градуировочные коэффициенты. Минимально определяемая концентрация гидразина составляет $1{,}7*10^{-5}$. Относительное стандартное отклонение при определении гидразина не превышает величину 5 %.

Химическая экспертиза металлов и сплавов

Шарова Е.А.
МАОУ лицей № 38, Нижний Новгород, Россия

Экспертиза металлов, сплавов и изделий из них имеет широкий круг применения в самых разнообразных областях – от уголовных до арбитражных дел. Исследуемые предметы могут быть индивидуальными изделиями или являться частями (в том числе микрочастицами) более крупных металлических объектов. Металловедческая экспертиза определяет состав изделия, способ изготовления, сферу применения, способы эксплуатации, а также воздействия, которые были оказаны на предмет, устанавливает принадлежность частиц к определенным объектам, характер их отделения от объекта и способ переноса на место, где они были обнаружены. По форме и другим характеристикам частей может быть установлен изначальный вид объекта. Также металловедческая экспертиза используется в делах, связанных с претензиями к

качеству приобретенных металлических изделий, и в других делах, касающихся защиты прав потребителей.

Внешний осмотр – цвет, состояние внешней поверхности и скола или слома, если такой имеется, являются начальной стадией экспертных исследований. Химическая экспертиза, т.е. идентификация металла или сплава, заключается в проведении анализа объекта. Широко используются для этой цели инструментальные методы анализа: атомно-эмиссионная, атомно-абсорбционная спектроскопия, рентгено-флуоресцентный метод. Но не утратили своего значения и классические химические методы.

Проведен анализ металлов: алюминий, железо, медь, свинец, никель, цинк, олово, а также сплавов, их содержащих. Предварительно, за редким исключением, металлы и сплавы для перевода в раствор обрабатывались кислотами различной концентрации, при необходимости при нагревании. Для идентификации ионов перечисленных металлов проводились химические реакции полумикрометодом с соответствующими реактивами, методом бумажной хроматографии, капельные и микрокристаллоскопические реакции.

Научные руководители: к.х.н., доцент ННГУ им. Лобачевского, Кулешова Н.В., заслуженный учитель РФ, учитель химии МАОУ лицея № 38 Венкова С.И.

Список литературы

[1] Лахтин Ю.М.. Металловедение и термическая обработка металлов. Учебник для вузов. — 3-е. — Москва: Металлургия. 1983. — 360 с.

[2] Богородицкий Н.П., Пасынков В.В., Тареев Б.М. Электротехнические материалы: Учебник для вузов.. — 7-е изд., перераб. и доп.. — Л.: Энергоатомиздат. 1985. — 304 с.

[3] Гроссе Э., Вайсмантель Х. Химия для любознательных. Основы химии и занимательные опыты. ГДР. 1974.–Пер. с нем.-Л.:Химия. 1980-320с. с ил.

Дефосфотизация промышленных сточных вод минеральными коагулянтами

Шестак И.В., Лаевская Е.В., Чередниченко Д.В., Воробьев П.Д.
Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск
E-mail: Irishka.Shastak@gmail.com

Одной из наиболее острых экологических проблем является загрязнение водоемов соединениями фосфора. Соединения фосфора и азота приводят к изменению естественных биоценозов, гибели биологических видов, загрязнению объектов водопользования.

Основой существующих процессов очистки сточных вод является биологическая очистка. Как показывает практика водоочистки, содержание фосфора в сточной воде после биологической очистки превышает значения ПДК по фосфору для выпуска очищенных сточных вод в поверхностные водоемыв 2-5 раз. Более глубокое удаление фосфора достигается применением

химических коагулянтов (солей алюминия, железа или извести), нетоксичных для биологического процесса.

Была проанализирована эффективность использования различных способов осаждения фосфатов ионов на различных этапах очистки сточных вод. Установлено, что наиболее эффективными реагентами являются соли алюминия и железа. Использование реагентов позволяет снизить остаточное содержание фосфат иона до 0,5-0,05 мг/л в зависимости от дозировки соли. Значительное влияние оказывает химическая форма соли. Лучшие результаты показывают сульфатные и хлоридные соли. Соединения типа оксихлорида алюминия или алюмината натрия имеют меньшую эффективность. При сравнимой дозировке эффективность очистки снижается в 2-2,5 раза. Значительное влияние на протекание процесса оказывает способ введения реагента в сточную воду. Для достижения высокой степени превращения необходимо интенсивное перемешивание реагента при введении в воду. Для достижения приемлемой степени очистки требуется некоторый избыток катионов (1,5-4,5 раза по сравнению со стехиометрическим количеством). Необходимость введения дополнительного количества соли связана с расходом реагента на взаимодействие с гидрокарбонат ионами и осаждением взвешенных в воде частиц. Способ реагентной очистки не позволяет снизить содержание органических форм фосфора. Большие избытки реагента могут привести к снижению pH воды ниже 7,0.

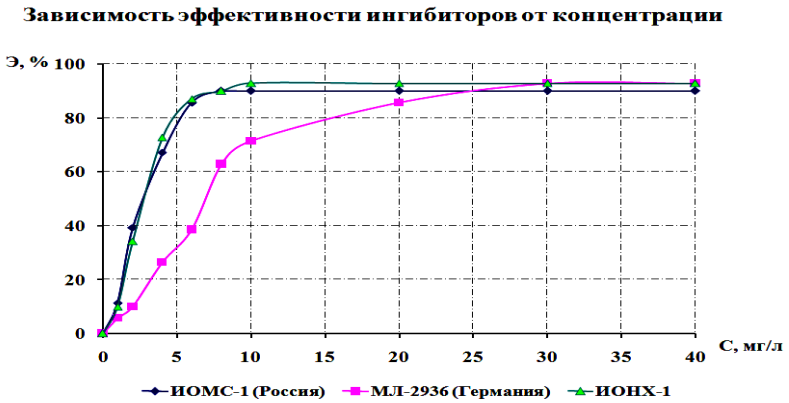
Использование предложенного способа целесообразно в случаях, если существующие системы очистки не позволяют достичь приемлемых результатов в связи с изменением расхода или состава сточных воды, а также при ужесточении нормативов содержания фосфора в очищенной воде.

Ингибитор солеотложения для систем водоснабжения

Эшметов И.Д., Гуро В.П., Салиханова Д.С., Жумаева Д.Ж.
Институт общей и неорганической химии АН РУз, Ташкент, Узбекистан
E-mail: buntik81@mail.ru

Эксплуатация оборотных систем предприятий показывает, что эффективность работы снижается из-за коррозии, которая приводит к преждевременному выходу оборудования из строя и солеотложений, проводящих к значительному перерасходу энергетических и водных ресурсов. Решение проблемы предотвращения этих нежелательных явлений достигается при использовании ингибиторов. В настоящее время обработка воды тепловых сетей ингибиторами широко распространена, и многие предприятия-производители предлагают свои препараты, введение которых в воду должно защитить оборудование от коррозии [1]. В Узбекистане разработан местный аналог ИОМСа: ингибитор отложений минеральных солей SUMONO-DЮ. Нами разработан модифицированный новый импортозамещающий ингибитор солеотложения ИОНХ-1, не уступающий по своей эффективности

используемым зарубежным и местным аналогам: ИОМС (Россия), МЛ 2936 (Германия). Определение эффективности ингибиторов стабильности водных систем проводили электрохимическим методом вращающегося электрода. Определена оптимальная его концентрация: 10-12 мг/л, при которой эффективность ингибирования достигала 92,99%.



ИОНХ-1 – водорастворимый ингибитор, служащий для защиты систем оборотного водоснабжению от отложения сульфатных (сульфатов бария, кальция) и карбонатных солей (карбонатов магния, кальция), соединений железа. Ингибитор данной марки применяется для защиты оборудования предотвращения образования накипи в теплообменниках установок. Данные оценки эффективности ингибирования солеотложения приведены на рисунке. Как видно из графика, эффективность ингибирования ИОНХ-1 не уступает Sumono DЮ и в два раза выше, чем ML - 2936 (Россия).

Список литературы

[1] Тюсенков А.С., Черепашкин С.Е. Ингибитор солеотложения для котловых систем // Журнал прикладной химии. - 2014. - Т. 87, вып. 9. - С. 1244-1249.

Энантиоселективное распознавание стереоизомеров пропранолола

Яркаева Ю.А., Кабирова Л.Р., Проворова Ю. Р., Зильберг Р.А., Дубровский Д.И., Сидельников А.В.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: julijajarkaeva05@gmail.com

Известно, что фармакологическая активность большинства синтетических лекарственных соединений связана с одним из существующих пространственных изомеров. Поэтому актуальным является разработка методов энантиоселективного анализа лекарственных соединений.

В настоящей работе проведено вольтамперометрическое распознавание энантиомеров в лекарственных средствах на основе пропранолола с помощью сенсора, модифицированного урацилом, и последующей хемометрической

обработки данных. Оценены аналитические характеристики сенсора, установлены оптимальные условия регистрации аналитического сигнала, предложена методика модифицирования частиц графита, обеспечивающая энантиоселективный анализ пропранолола.

Из литературных данных известно [1], что урацил образует супрамолекулярные структуры, в том числе на поверхности углеродных материалов. Супрамолекулярные структуры урацила проявляют эффект хиральности в тех случаях, когда формируются параллельно поверхности электрода и могут принимать одну из двух возможных ориентаций с образованием гомохиральных R- и S-доменов. Методом молекулярно-динамического моделирования (МДМ) установлено также, что энергия адсорбции R-изомеров пропранолола на немодифицированных частицах графита (графена) близка к таковой для S-изомеров, что отражается на потенциалах пиков энантиомеров пропранолола, величинах токов и форме вольтамперограмм.

Для расширения возможностей сенсора для надежного распознавания энантиомеров пропранолола и их рацемических смесей использовали методы хемометрики – МГК и ПЛС-ДА. На графике счетов наблюдается четкое различие между кластерами энантиомеров пропранолола и рацемической смеси. Это позволяет однозначно распознать природу энантиомеров. Объясненная дисперсия по первым двум главным компонентам составляет 73%, что свидетельствует о хорошей специфичности сенсора при распознавании энантиомеров пропранолола.

Работа выполнена при поддержке РНФ: грант № 16-13-10257.

Список литературы

[1] Gus'kov V.Yu., Gainullina Yu.Yu, Ivanov S.P., Kudasheva F.Kh. // J. Chromatog. A. 2014. V. 1356. P. 230.

Вольтамперометрический «электронный язык» на основе пленочных композитов для распознавание стереоизомеров пропранолола

Яркаева Ю.А., Кабирова Л.Р., Зильберг Р.А., Проворова Ю.Г., Сидельников А.В.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: julijajarkaeva05@gmail.com

Энантиоселективность вольтамперометрических сенсоров по отношению к стереоизомерам биологически активных органических соединений проявляется на стеклоуглеродных электродах, модифицированных полиариленфталидами (ПАФ), содержащими меламин или циануровую кислоту.

Методами молекулярно-динамического моделирования и квантовой химии показано, что наибольшие различия в энергиях взаимодействия S- и R-изомеров пропранолола с молекулами циануровой кислоты и меламина

наблюдаются при модифицировании электродной поверхности циануровой кислотой. Введение в пленку полимера циануровой кислоты позволяет с более высокой чувствительностью определять R-изомер пропранолола по сравнению с S-изомером. Для хемометрической обработки вольтамперограмм применяли метод PLS-DA (рис. 1).

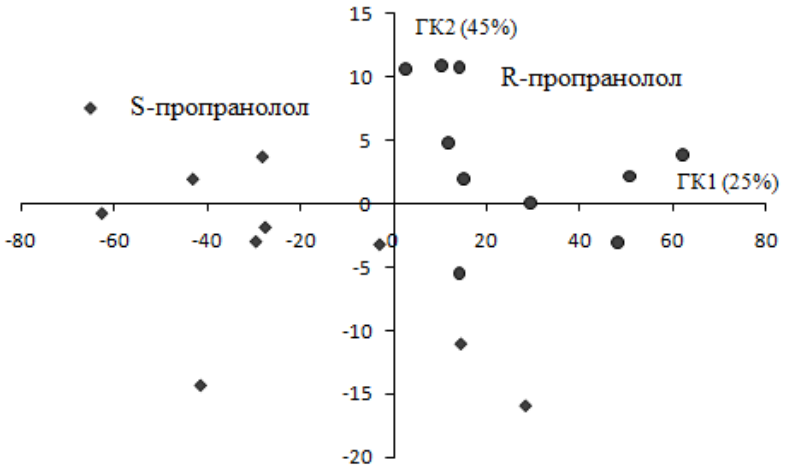


Рис. 1. PLS-модель вольтамперограмм окисления энантиомеров пропранолола на электроде, модифицированном композитом состава ПАФ + циануровая кислота.

Объединяя два модифицированных электрода (циануровой кислотой и меламином) в единую сенсорную систему, мы получаем лучшие показатели распознавания как правовращающего, так и левовращающего пропранолола, что свидетельствует об очевидных перспективах применения мультисенсорных вольтамперометрических систем для распознавании энантиомеров лекарственных соединений.

Работа выполнена при поддержке РНФ: грант № 16-13-10257.

СЕКЦИЯ 4
Теоретическая и квантовая химия, фотохимия и спектроскопия

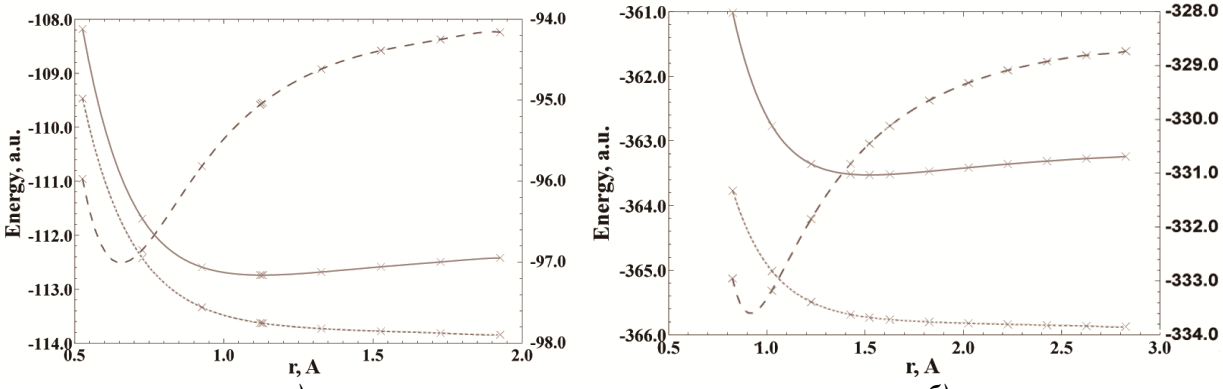
Новый функционал кинетической энергии: тест для молекул

Астахов А.А., Цирельсон В.Г.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: andreyastahoff@yandex.ru

Исследована способность недавно предложенного нами функционала кинетической энергии AST16 [1] корректно описывать связанные состояния в молекулах. Актуальность исследования связана с тем, что большинство существующих кинетических GGA-функционалов не предсказывают существования на поверхности потенциальной энергии минимума, отвечающего равновесной геометрии [2]. Несамосогласованный тест проведен нами на примере двухатомных молекул с использованием рассчитанных заранее методом Кона-Шэма «правильных» электронных плотностей. При этом приближенная полная электронная энергия определялась по формуле

$$E^{appr} = [E_{KS} - T_{KS}] + T_s^{appr},$$

где E_{KS} и T_{KS} – полная и кинетическая энергии электронов, взятые из самосогласованного расчета методом Кона-Шэма, T_s^{appr} – приближенная кинетическая энергия, аппроксимировавшаяся функционалами AST16 и GE2 [3] на основе «правильной» электронной плотности. На рис. 1. приведены зависимости полной энергии молекул CO и SiO от межъядерного расстояния. В обоих случаях функционал AST16 предсказывает существование связанных состояний, тогда как для функционала GE2 минимум энергии отсутствует.



а) *б)*

Рис. 1. Зависимость точной и приближенной электронной энергии от расстояния между ядрами в молекулах CO (а) и SiO (б). Сплошная кривая – E_{KS} (левая шкала), точечная кривая – E_{GE2} (левая шкала), пунктирная кривая – E_{AST16} (правая шкала). Значения энергии в а.е., расстояние между ядрами в ангстремах. Уровень расчета: KS LDA/TZP.

Работа поддержана РФФИ, грант 16-03-00057 А.

Список литературы

[1] Astakhov A.A, Stash A.I., Tsirelson V.G. // Int. J. Quant. Chem. 2016. Vol. 116. P. 237 – 246.

[2] Karasiev V.V., Trickey S.B., Harris F.E. // J. Comp.-Aided Mat. Design 2006. Vol. 13. P. 111 – 129.

[3] Brack M., Jennings K.K., Chu Y.H. // Phys. Lett. B 1976. Vol. 65. P. 1 – 4.

Спектральные и агрегационные свойства бордипирриновых люминофоров, содержащих два и три домена

Банакова Е.А., Молчанов Е.Е., Шипалова М.В.,
Марфин Ю.С., Румянцев Е.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново, Россия
E-mail: liza.banakova@gmail.com

Борфторидные комплексы дипирролилметена (BODIPY) привлекают своё внимание благодаря их эффективным люминесцентным свойствам. В настоящей работе представлены данные по исследованию спектральных характеристик бордипирриновых люминофоров, содержащих в своем составе несколько BODIPY доменов (рис. 1). Для этого были синтезированы соединения, сочетающие в одной структуре два или три BODIPY домена.

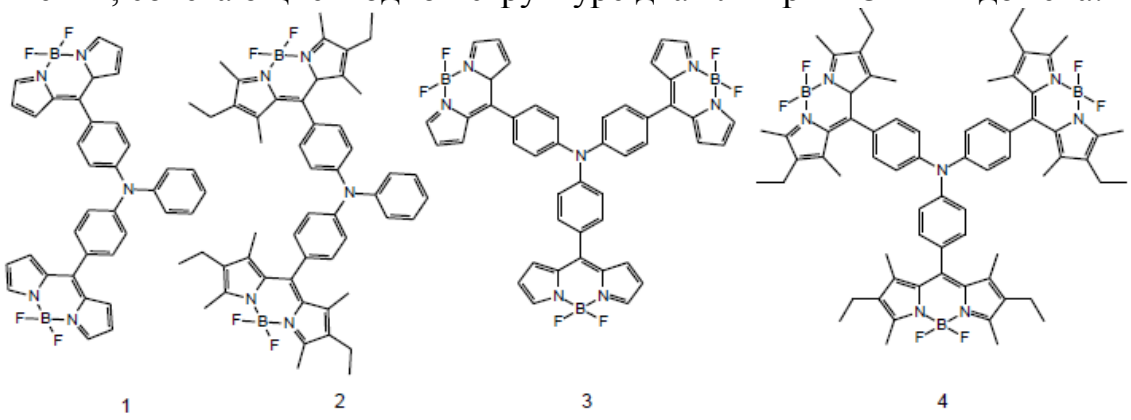


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых бордипирриновых люминофоров.

При спектрофотометрическом анализе свойств исследуемых соединений среднее значение молярного коэффициента поглощения увеличивается с добавлением в состав молекулы дополнительных BODIPY доменов до 150000 л/(моль·см), а в некоторых растворителях еще больше по сравнению с индивидуальным BODIPY, у которого оно составляет около 60000 л/(моль·см),. Определено влияние растворителей различной природы на проявление соединениями спектральных характеристик. Изучено изменение спектральных характеристик в условиях варьирования температуры. В соответствии с данными для мономерного фенил-замещенного BODIPY [1] при идентичных

изменениях температуры падение флуоресценции составляет порядка 20%, когда для наших соединений оно очень мало. Изучена агрегационная способность димеров и триммеров BODIPY, и обсуждается влияние отдельных BODIPY доменов друг на друга.

Представленные в докладе исследования поддержаны РФФИ (16-03-01028), а также грантом Президента РФ (МК-8835.2016.3).

Список литературы

[1] Marfin, Y. S., Merkushev, D. A., Usoltsev, S. D., Shipalova, M. V., Rumyantsev, E. V. (2015). *Journal of Fluorescence*, *25*(5), 1517–1526.

Энергия стабилизации нестандартных водных кластеров

Барашкова А.В., Гиричева Н.И.
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
E-mail: anastasiya5638@mail.ru

Процесс разрушения водных каркасов льда sI может сопровождаться последовательным удалением молекул воды из ажурной структуры льда. При этом происходит разрыв нескольких водородных связей и образование пустот в гидратной оболочке. В настоящей работе выполнено моделирование процесса удаления нескольких молекул воды из оболочки $H_2O[5^{12}]$, содержащей 20 молекул H_2O, которая является фрагментом структуры льда. Геометрическая оптимизация таких структур приводит к «сшивке» пустот за счет вновь образовавшихся ВС между оставшимися молекулами H_2O. Моделирование выполнено методом DFT/B97D/6-311++G(2d2p).

В таблице 1 приведены варианты «сшивки» каркаса после удаления нескольких молекул воды, а также выигрыш в энергии (энергия стабилизации SE) при образовании каркаса, приходящийся на одну молекулу H_2O в кластере nH_2O и в клатрате $CH_4 \bullet nH_2O$. Величина $SE_{кластер}$ рассчитывалась по формуле:

$$SE_{кластер} = (E_{кластера} – n*E(H_2O)) /n,$$ где n – число молекул H_2O.

Для определения $SE_{клатрат}$ были выполнены расчеты SP для гидратной оболочки клатрата с удаленной молекулой метана и сохранением геометрии водного каркаса в клатрате.

$$SE_{клатрат} = (E_{гидр.обол}.(SP) – n*E(H_2O)) /n$$

Таблица 1. Варианты «сшивки» кластера и клатрата, состоящих из nH_2O, относительная энергия стабилизации в кластере $SE_{кластер}$ и в клатрате $SE_{клатрат}$ (ккал/моль)

n H_2O в каркасе	Вариант «сшивки» для кластера	$SE_{кластер}$, ккал/моль	Вариант «сшивки» для клатрата	$SE_{клатрат}$, ккал/моль
15	$5^8 3^2$	9.30	$8^1 5^6 3^2$	8.91
14	5^8	9.21	$6^2 5^6 4^2$	9.10
13	$5^5 4^4$	9.52	$5^4 4^1 3^1$	8.65
12	$5^6 4^1$	9.08	$5^4 3^1$	8.49

Запись $5^5 4^4$ показывает, что «сшитый» каркас содержит пять пятиугольников и четыре четырехугольника.

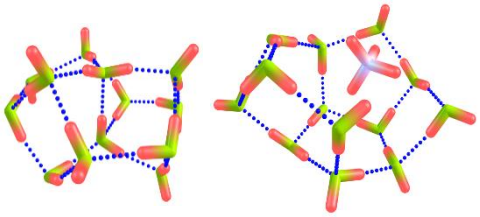


Рис.1. Структура гидратной оболочки при n = 13 для кластера (слева) и клатрата (справа).

Из всех каркасов, каркас из 13-ти молекул воды является наиболее прочным, как видно на рис.1 (слева), в нем образуются дополнительные водородные связи между отдельными фрагментами каркаса, что приводит к возникновению нескольких малых полостей. Молекула CH_4 в клатрате $CH_4 \bullet 13H_2O$ препятствует сшивке гидратной оболочки (рис.1, справа), что приводит к уменьшению энергии стабилизации водного каркаса.

Моделирование спектральных характеристик для ряда нитро- и карбоненасыщенных систем

Буракова Т.И., Орлова Т.Н., Люткин А.С.
Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия
E-mail: andrewstudent@rambler.ru

В последнее время идет широкое развитие методов компьютерной химии, которые позволяют проводить исследования физико-химических процессов. В частности проведение квантово-химических расчетов может предсказать спектральные свойства исследуемых веществ.

Нами были смоделированы спектральные характеристики целого ряда химических соединений, которые находят широкое применение в жизнедеятельности человека.

Таблица 1. Список исследуемых веществ.

№	Название вещества	№	Название вещества
1	1-(4-нитрофенил-сульфонил)бензол	7	3-нитро-4-метилбензойная кислота
2	β -толилпропионовая кислота	8	фурил-3-пропеновая кислота
3	*м*-метоксифенилпропеновая кислота	9	1,3-диоксолан-фенил-5-пропеновая кислота
4	2-хлор-4-нитробензойная кислота	10	*п*-нитрофенилоксоэтановая кислота
5	2-фтор-5-нитробензонитрил	11	*о*-метоксифенилпропеновая кислота
6	3-нитро-4-хлорбензойная кислота	12	*о*-хлорфенилпропеновая кислота

Расчет ИК-характеристик проводили в программе PC Gamess [1] различными методами: полуэмпирическими (AM1, PM3) и неэмпирическими с

применением методов теории функционала плотности (BLYP, B3LYP, B3PW91). Моделирование проводилось без учета влияния растворителей в газовой фазе. Для визуализации ИК-спектров, полученных квантово-химическим путем, нами была использована программа Facio [2]. Результаты сравнивались с практическими, полученными на приборе PerkinElmer Spectrum N65 FT-IR Spectrometr методом НПВО в интервале 4000-600 $см^{-1}$.

Эксперимент показал, что использование методов с применением теории функционала плотности (в частности B3PW91) дает наиболее близкие результаты к практическому эксперименту. Разность значений пиков для отдельных частот не превышает 50 $см^{-1}$.

Таким образом, можно сделать вывод о применении неэмпирического метода B3PW91 для изучения спектральных характеристик.

Список литературы

[1] Электронный ресурс: http://www.msg.ameslab.gov/gamess/
[2] Электронный ресурс http://zzzfelis.sakura.ne.jp/

Исследование колебательно-вращательного спектра германа, обогащенного изотопом ^{76}Ge (88%), в области «горячих» переходов

Вельмужова И.А.
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: Irina.Velmuzhova@bk.ru

Исследованы ИК спектры германа, обогащенного изотопом ^{76}Ge (88.1 об. % $^{76}GeH_4$, 11.5 об. % $^{74}GeH_4$, 0.07 об. % $^{73}GeH_4$, 0.17 об. % $^{72}GeH_4$, 0.12 об. % $^{70}GeH_4$) в диапазоне волновых чисел от 700 до 4250 $см^{-1}$ со спектральным разрешением 0.003 $см^{-1}$. Для измерений использовали вакуумируемый ИК Фурье-спектрометр Bruker IFS 125, оснащенный оптической ячейкой длиной 20 см с окнами из поликристаллического CVD-ZnSe и многоходовой кюветой с длиной оптического пути, изменяемого в интервале 0.75–9.25 м. Давление германа в измерительной системе изменяли от 0.01 до 600 мм рт.ст. в зависимости от интенсивности линий в исследуемом спектральном диапазоне. Давление внутри спектрометра было ниже 0.02 мм.рт.ст.

На спектре проявляется разрешенная по симметрии полоса $\nu_2+\nu_4$ с центром на 1750 $см^{-1}$, и запрещенные полосы $2\nu_2$ с центром на 1860 $см^{-1}$ и $2\nu_4$ с центром на 1640 $см^{-1}$, которые скрыты полосой $\nu_2+\nu_4$.Проявление этих полос во вращательной структуре обусловлено резонансными взаимодействиями с разрешенной полосой $\nu_2+\nu_4$.

Параметры линий (центральная частота и интенсивность) определялись математической подгонкой по методу наименьших квадратов суммы контуров

Фойгта к экспериментальным спектрам. Идентификация наблюдаемых в спектре линий осуществлена с помощью метода комбинационных разностей.

Была проведена идентификация «горячих» переходов и переходов с нулевого уровня, т.е. «холодных» переходов колебательно-вращательных полос. Всего в исследуемых диапазонах идентифицировано более 2000 «холодных» и 1000 «горячих» переходов для молекулы $^{76}GeH_4$ и более 300 «холодных» и около 100 «горячих» переходов для молекулы $^{74}GeH_4$.

Спектры высокого разрешения изотопных модификаций германа $^{76}GeH_4$ и $^{74}GeH_4$ получены впервые и имеют важное фундаментальное значение. Они могут использоваться в спектроскопических базах данных для воспроизведения спектров высокого разрешения изотопных модификаций германа по ограниченному числу параметров. С применением полученных результатов могут быть рассчитаны термодинамические функции изотопных разновидностей германа методами статистической термодинамики для установления влияния изотопного эффекта на термодинамические свойства веществ.

Спектральное исследование и возможности практического использования люминофоров класса bodipy в молекулярной сенсорике

Водянова О.С., Усольцев С.Д., Кочергин Б.А., Марфин Ю.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: osvodyanova@gmail.com

Химическая и фото- устойчивость, интенсивный флуоресцентный отклик и селективность по отношению к анализируемым веществам и свойствам делает возможным использование бордипирриновых люминофоров (bodipy) для изучения биологических объектов и процессов. Значительный интерес в последние годы уделяется bodipy, в состав которых входят объемные и протяженные ароматические заместители [1]. Высокая гидрофобность данной группы соединений обусловливает возможность исследования с их помощью локализации гидрофобных сайтов биологических молекул, проницаемости мембран, а также, ввиду сольватохромных свойств bodipy, полярности участков локализации флуорофоров. В этой связи изучение bodipy в качестве потенциальных молекулярных сенсоров и маркеров для биологических систем является актуальной задачей современной аналитической и органической химии.

В рамках данной работы определены спектральные и фотофизические характеристики ряда комплексов bodipy, отличающихся природой заместителя в 8-положении дипирринового лиганда в условиях варьирования концентрации бычьего сывороточного альбумина в смеси. Доказано наличие свойств

флуоресцентных молекулярных сенсоров у ряда bodipy, установлена зависимость проявления данных свойств от природы ароматического заместителя в 8-положении [2]. Установлено заметное увеличение интенсивности флуоресценции красителей в присутствии белка, позволяющее использовать данные соединения в качестве сенсоров гидрофобных частей белков. Проведен молекулярный докинг исследуемых соединений и альбумина. Развитием работы является экстраполяция полученных результатов для анализа реальных систем, в том числе биологически-активных систем.

Представленные в докладе исследования поддержаны РФФИ (16-03-01028), а также грантом Президента РФ (МК-8835.2016.3).

Список литературы

[1] Loudet A., Burgess K. // Chem. Rev. 2007. № 107. С. 4891-4932.
[2] Marfin Yu.S., Vodyanova O.S., Merkushev D.A., Usoltsev S.D., Kurzin V.O., Rumyantsev E.V. // J. Fluoresc. 2016. № 26. С. 1975-1985.

Характеристики полупроводниковых наноструктур полипиррола

Ганюшкин А.А., Скуднев В.Ю., Коротких О.В., Бузько В.Ю.
Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
E-mail: Buzkomnmr@mail.ru

Электропроводящие органические полимеры перспективны в качестве материалов для молекулярной и гибридной наноэлектроники. На основе органического электропроводящего полимера полипиррола можно создавать электропроводящие композиты и пленки для полимерных транзисторов и диодов, суперъемкостных устройств, микроразмерных сенсорных структур. Известно, что свойства получаемых образцов и пленок полипиррола сильно варьируются в зависимости от пространственной структуры наноагрегатов, молекулярного размера наночастиц полимера, способов и условий протекания синтеза. Так согласно различным экспериментальным данным ширина запрещенной зоны в полипирроле разного способа синтеза находится от 1,0 до 3,2 эВ. В связи с этим возникает потребность в априорном машинном моделировании электронных характеристик наноструктур полипиррола.

Нами было рассмотрено применение расширенного метода молекулярных орбиталей Хюккеля (РМХ) для моделирования электронных характеристик разных наноструктур полипиррола. Модельные наноструктуры полипиррола (с чередующимся распределением N-H связей и с распределением N-H связей в одной плоскости) с числом повторяющихся структурных группировок до 25 единиц были оптимизированы методом молекулярной механики с силовым полем ММ+, а затем методом РМХ производился расчет их электронных характеристик.

Установлено, что молекулы полипиррола с чередующимся распределением связей N-H образуют плоские нитевидные наноструктуры, с высокой степенью обобществления π-электронной плотности. В ходе моделирования пространственной структуры молекул нециклического полипиррола с распределением N-H связей в одной плоскости обнаружено, что при увеличении числа звеньев пиррола от 4 до 9, форма молекулы изменяется от почти плоской к спиральной, а при дальнейшем увеличении числа звеньев пиррола молекула закручивается в спираль с шагом в один полный оборот на 9 звеньев пиррола. Обнаружено, что энергетически линейного наноструктуры полипиррола более устойчивы, чем спиральные наноструктуры полипиррола. Рассчитанная ширина запрещённой зоны для линейных наноструктур полипиррола с периодическим чередованием N-H связей с ростом числа звеньев пиррола в цепи от 4 до 25 систематически снижается от 1,70 до 1,04 эВ. В свою очередь, для 3D нанонитей спирального полипиррола рассчитанная ширина запрещённой зоны с ростом числа звеньев пиррола в цепи от 4 до 25 систематически снижается от 2,53 до 1,88 эВ.

Структурно-спектральные особенности орто-гидроксидибензоилметаната дифторида бора в растворе: экспериментальное и теоретическое исследование

Гельфанд Н.А.[1], Фрейдзон А.Я.[2,3], Федоренко Е.В.[4]
[1]*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*
[2]*Центр фотохимии, Москва, Россия*
[3]*Московский инженерно-физический институт (ГУ), Москва, Россия*
[4]*Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*
E-mail: gelfand.na@gmail.com

Методами квантово-химического моделирования DFT и TDDFT с функционалом CAM-B3LYP исследованы структурно-спектральные особенности гидроксилсодержащего производного дибензоилметаната дифторида бора ($OHDBMBF_2$, рис. 1).

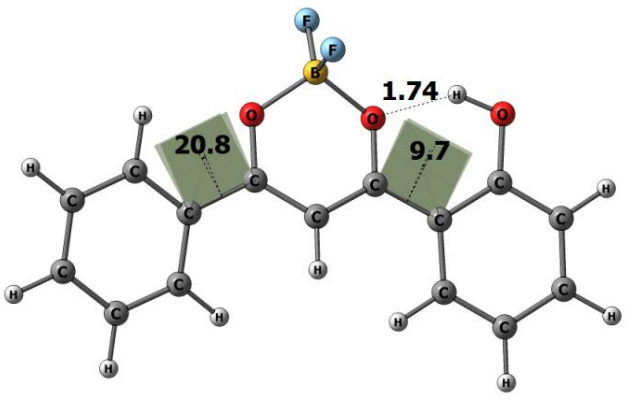


Рис. 1. Рассчитанная структура $OHDBMBF_2$.

Наличие в структуре соединения гидроксильной группы делает возможным образование межмолекулярных комплексов красителя с акцепторами протона. Добавление в раствор $OHDBMBF_2$ воды либо аммиака приводит к реорганизации сольватной оболочки красителя, что проявляется в виде снижения интенсивности длинноволновой полосы в электронном спектре поглощения. При последовательном введении аммиака и воды либо гидрата аммиака раствор борхелата меняет окраску с бесцветной на красную, а в электронном спектре поглощения появляется новая длинноволновая полоса на 19500 $см^{-1}$. Выявлено, что отклик красителя на аммиак обусловлен реакцией депротонирования, протекающей в присутствии воды. Расчетные данные находятся в согласии с экспериментальными и позволяют интерпретировать наблюдаемые явления.

Квантово-химические расчеты выполнены с использованием ресурсов ВЦ ДВО РАН (г. Хабаровск), ЦКП «Дальневосточный вычислительный ресурс» ИАПУ ДВО РАН (г. Владивосток), Суперкомпьютерного центра РАН (г. Москва) и НИЯУ МИФИ (г. Москва).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ВР № Д-33-16.

Подбор квантово-химического метода исследования реакций фотохимического окисления сероводорода

Губочкин Н.С., Фомичев Д.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

Для разработки теоретических основ фотохимического окисления сероводорода и его производных органическими соединениями, содержащими нитрогруппу, необходимо провести тщательную работу по установлению изоморфизма в рамках современной квантово-химической теории.

Для достижения поставленной цели был осуществлен поиск оптимального уровеня теории, показывающего наилучшее соотношение скорости расчёта и соответствия результатов расчётов экспериментальным данным для исследуемых реакций. Объектом верификации является реакция:

$$HS + NO_2 \rightarrow HSO + NO$$

Проведено сравнение стандартной энтальпии для данной реакции, рассчитанной теоретически, с её экспериментальным значением, известным из литературы ($\Delta_r H°_{298}$ = -26 ккал/моль). Для исследования взяты методы UHF, RHF и DFT с использованием следующих базисных наборов: STO-3G, STO-6G, 6-31G, 6-311G, 6-31++G**, 6-311++G**, aug-cc-pVdZ.

Наилучшие результаты были получены при использовании метода DFT, для которого минимальное отличие результатов расчётов от эксперимертальных данных составило 2.866 ккал/моль при использовании базисного набора STO-3G, что, в первую очередь, связано со сложностями оптимизации геометрии исследуемой системы, находящейся в триплетном состоянии.

Теоретическое исследование адсорбции фенилацетилена на частицах Pd_{21} и Pd_{30}

Данилов Ф.О., Шамсиев Р.С.
Московский технологический университет,
Институт тонких химических технологий, Москва, Россия
E-mail: fillcolens@mitht.ru

Очистка стирола от примесей фенилацетилена является актуальной задачей современной каталитической химии. В основном, эти примеси очищают селективным гидрированием фенилацетилена в присутствии палладиевых катализаторов. Считается, что причина селективности данного процесса связана с более сильным взаимодействием молекулы фенилацетилена с палладиевыми частицами.

В настоящей работе для исследования адсорбционного взаимодействия фенилацетилена и стирола с палладием применено скалярно-релятивистское приближение метода функционала плотности. Расчеты выполнены в программе PRIRODA с использованием обменно-корреляционного функционала PBE и полноэлектронного базисного набора L11.

В качестве моделей поверхности палладия рассмотрены кластеры Pd_{21} и Pd_{30}. Расположение атомов верхнего слоя в этих частицах близко соответствует строению грани Pd {111}.

Как показало квантово-химическое исследование, сближение молекулы фенилацетилена с поверхностью модельных кластеров протекает безбарьерно. Энергия адсорбции за счет взаимодействия ацетиленового фрагмента молекулы фенилацетилена с атомами Pd достигает -54.5 (Pd_{21}) и -47.5 (Pd_{30}) ккал/моль. Контакт ароматического фрагмента с поверхностью частиц Pd_{21} и Pd_{30} приводит к дополнительному понижению энергии системы на 9-11 ккал/моль. В присутствии предадсорбированных атомов водорода величина $E_{адс}$ молекулы фенилацетилена становится менее отрицательной. Так, наличие на поверхности Pd_{21} всего 2-х атомов H изменяет $E_{адс}$ с -54.5 до -48.5 ккал/моль. В случае адсорбции молекулы фенилацетилена на поверхности частицы $Pd_{30}(H)_8$ энергия адсорбции повышается до -32.0 ккал/моль.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ (грант № 16-33-60190).

Исследование продуктов конверсии тетрафторида кремния в тетрахлорид методом ИК-фурье-спектроскопии

Ермаков А.А., Вельмужова И.А., Трошин О.Ю.
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН, Нижний Новгород, Россия

В некоторых современных технологиях получения оптоволоконных и полупроводниковых устройств предполагается использование тетрахлорида кремния, обогащенного изотопом кремний-28. В то же время, разделение изотопов кремния физико-химическими методами с использованием его хлорсиланов недостаточно эффективно из-за наличия у хлора нескольких изотопов. Поэтому представляет интерес изучение реакции хлорирования тетрафторида кремния, изотопное обогащение которого хорошо отработано, для получения тетрахлорида с заданным содержанием изотопа кремния-28. В качестве хорирующего агента может быть использован трихлорид алюминия. Однако среди продуктов реакции, схематично представляемой

$$SiF_4+AlCl_3 \rightarrow SiCl_4+AlF_3,$$

можно ожидать появления различных по строению примесей фтор(хлор)силанов.

Для их разделения мы использовали метод перегонки с нижним кубом, поскольку SiF_4 и $SiCl_4$ существенно отличаются по температуре кипения (-90 и +57 ^{0}C, соответственно). Пробы отбирались из верхней и средней части колонны, где концентрируются низко и высококипящие примеси, соответственно, а также основное вещество (тетрахлорид кремния). Идентификация примесей в пробах производилась методом ИК-фурье-спектроскопии в диапазоне 500 до 4500 см$^{-1}$ со спектральным разрешением 1 см$^{-1}$. Длина оптического пути составляла 10 см. Давление в кювете изменяли от 100 до 600 мм рт. ст. в зависимости от интенсивности линий в исследуемом спектральном диапазоне.

Было показано, что в верхней части аппарата для перегонки концентрируются прежде всего примеси SiF_4, CO_2 и HCl в соответствии с их значительно более низкими по сравнению с $SiCl_4$ температурами кипения. В средней фракции эти примеси присутствовали в значительно меньших количествах и, кроме того, были зарегистрированы примеси фтор(хлор)силанов $SiFCl_3$ SiF_3Cl, и SiF_2Cl_2. В основном же эта фракция состояла из тетрахлорида кремния. В кубовом остатке также главным образом содержался $SiCl_4$. Ряд полос во всех фракциях пока остался не отнесенным к конкретным веществам.

В дальнейшем предполагается использовать метод ИК спектроскопии для оптимизации процесса хлорирования SiF_4 и для количественного определения примесей в $SiCl_4$ после его ректификационной очистки.

Конформационные свойства 1,3-бензолдисульфокислоты в газовой фазе и водной среде по результатам PCM расчетов

Игнатова А.В., Лапыкина Е.А., Иванов С.Н.
Ивановский государственный университет, Иваново
E-mail: nastya_ignatova97@mail.ru

Мета-бензолдисульфоновая кислота (1,3-БДСК) является важным объектом промышленной химии. Уникальным свойством кислоты является повышенная кислотность ее водных растворов по сравнению с кислотностью серной кислоты при равных концентрациях. Высокая протонодонорная способность 1,3-БДСК представляет интерес для технологии протонобменных полимерных мембран. Одной из причин, объясняющих аномалии кислотных свойств 1,3-БДСК являются конформационные особенности ее молекул.

Нами выполнено квантово-химическое исследование конформационных свойств 1,3-БДСК в газовой фазе (DFT/B3LYP/cc-pVTZ) и в водной среде (PCM/DFT/B3LYP/cc-pVTZ,ε = 80.4 пакет Gaussian 03). Проведено сравнение геометрических, электронных характеристик, а также относительной устойчивости конформеров в обеих средах.

Молекула 1,3-БДСК как в газовой фазе, так и водной среде имеет шесть конформеров, образующихся в результате вращения группы -OH вокруг связи $S\text{-}O_{(H)}$ и группы $–SO_3H$ вокруг связи C_{ph}-S. Строение наиболее и наименее энергетически выгодных конформеров не меняется при переходе от газовой фазы к водной среде (рис.1). Разница в энергиях (ккал/моль) конформеров (в воде 0.45, а в газе 1.2) объясняется нивелирующим влиянием эффекта сольватации конформеров молекулами полярного растворителя (воды).

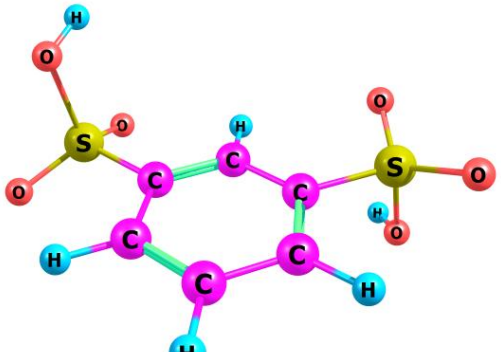


Рис. 1. Строение наиболее устойчивого конформера 1,3-БДСК в газовой фазе.

При переходе от газовой фазы к водной среде геометрические параметры бензольного кольца 1,3-БДСК практически не изменяются, а наблюдаются изменения геометрических параметров обеих сульфогрупп (в частности, уменьшение длины связи $S\text{-}O_{(H)}$ от 1.624 до 1.610 Å). При этом обнаруживается увеличение положительного заряда (а.е.з.) на атомах: S (от 0.957 до 0.969), $H_{(OH)}$ (от 0.23 до 0.26), $H_{(C5)}$ (от 0.13 до 0.15), увеличение отрицательного заряда на атомах кислорода (от 0.421 до 0.468). В результате, дипольный момент молекулы увеличивается от 1.60 до 2.75 Дебай.

В растворителе была определена также энергия неспецифической сольватации молекулы 1,3-БДСК. Расчеты показали, что структура конформера незначительно влияет на электростатический и неэлектростатический вклады в энергию неспецифической сольватации, а также на кавитационную, дисперсионную энергии и энергию отталкивания.

Квантово-химическое моделирование механизмов реакций аренсульфонилирования N-метиланилина в газовой фазе и растворителе

Катушкин А.А., Троицкая Д.Е., Кочетова Л.Б.
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет», Иваново, Россия
E-mail: kochetova_lb@mail.ru

Реакции аренсульфонилирования вторичных жирноароматических аминов применяются в производстве многих практически значимых веществ: дезинфицирующих средств, красителей, пластификаторов и т.д. Ранее [1] нами были проведены квантово-химические расчеты фронтально-аксиального фрагмента ППЭ газофазной реакции бензолсульфонилхлорида с N-метиланилином, в координатах расстояния между атомами азота и серы взаимодействующих молекул и угла атаки нуклеофила (амина) на сульфонильный атом серы, менявшегося от 90° до 180°. В настоящей работе проведены расчеты методом DFT//B3LYP/6-311G(d,p) фрагмента ППЭ указанной реакции, протекающей в газовой фазе, при варьировании угла атаки нуклеофила от 180° до 270° (аксиально-тыловой фрагмент ППЭ), а также расчеты фронтально-аксиального фрагмента ППЭ для случая специфической сольватации нуклеофила молекулой воды в супермолекулярном приближении. Расчеты проводились с помощью программного пакета Firefly 7.1G [2].

Установлено, что на аксиально-тыловом фрагменте ППЭ газофазной реакции отсутствуют путь минимальной энергии, а также минимумы и максимумы, которые могли бы соответствовать продуктам и переходным состояниям (ПС) реакции, что указывает на невозможность реализации тыловой атаки молекулы N-метиланилина на сульфонильный реакционный центр в газовой фазе. При специфической сольватации N-метиланилина молекулой воды процесс протекает по механизму бимолекулярного согласованного нуклеофильного замещения. На это указывает форма полученной ППЭ, где на пути минимальной энергии имеется единственный максимум, соответствующий образованию ПС, и отсутствуют минимумы, соответствующие интермедиатам. Кроме того, расчет ПС реакции показал, что оно является «сжатым», что характерно для S_N2-процессов. Найденный маршрут реакции представляет собой фронтальную атаку нуклеофила.

Выражаем благодарность Министерству образования и науки Российской Федерации за финансовую поддержку наших исследований.

Список литературы

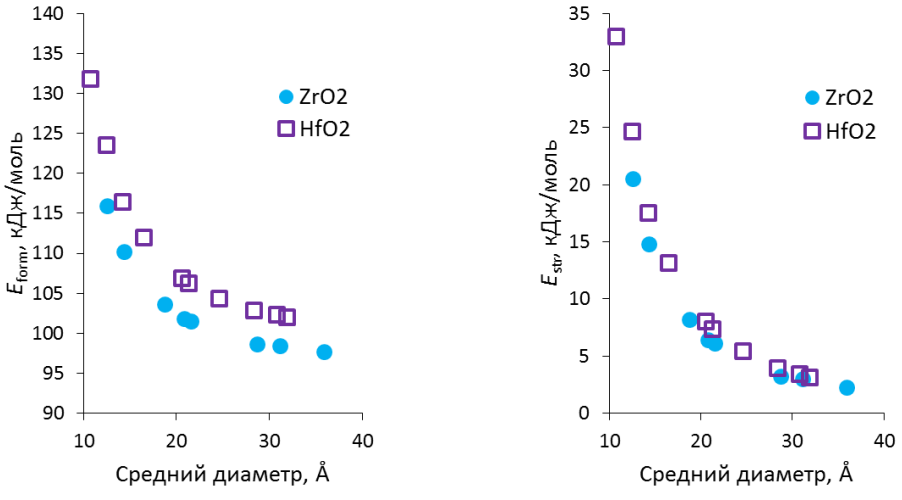
[1] Катушкин А.А., Романова Ю.М., Буданова П.М., Соловьева Д.С., Кочетова Л.Б. // Тезисы докладов XIX Всероссийской конференции молодых ученых-химиков. 17-19 мая 2016. Нижний Новгород, 2016. С. 223.
[2] Granovsky A.A. Firefly version 7.1.G, www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html.

Квантовохимическое исследование наноструктур на основе кристаллов ZrO_2 и HfO_2

Коваленко А.В., Бандура А.В., Эварестов Р.А.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: st017501@student.spbu.ru

В результате квантовохимических расчетов определены характеристики стабильности и фононные спектры тонких слоев ZrO_2 и HfO_2, а также нанотрубок, полученных сворачиванием этих слоев. Выбранный базис атомных орбиталей обеспечивает низкую относительную погрешность параметров решетки объемных фаз (меньше 1%) и позволяет получить надежные результаты для нанообъектов на основе HfO_2 и ZrO_2.

Все рассмотренные для ZrO_2 и HfO_2 нанослои проявляют локальную стабильность (т.е. отсутствуют мнимые частоты в точке Γ зоны Бриллюэна). Частоты фононов для слоев HfO_2 близки к частотам фононов для слоев ZrO_2, но имеют, в основном, более низкие значения. Одностенные нанотрубки, образованные сворачиванием трехплоскостных гексагональных слоев (111) и четырехплоскостных (после релаксации) прямоугольных слоев (110) кубических (*Fm*-3*m*) фаз ZrO_2 и HfO_2, также, в основном, обладают локальной стабильностью при всех рассмотренных диаметрах и хиральностях. В то же время, нанотрубки с морфологией лепидокрокита, образованные сворачиванием шестиплоскостных слоев (001) тетрагональных ($P4_2/nmc$) фаз, нестабильны по отношению к атомным смещениям вдоль нескольких колебательных мод для обоих изученных оксидов.



(а) **(б)**

Рис. 1. Энергия образования (а) и энергия сворачивания (б) нанотрубок, полученных из 3-х плоскостных гексагональных слоев ZrO_2 и HfO_2.

Наиболее устойчивы трубки, свернутые из трехплоскостных слоев (111) кубической фазы. Значения энергий образования нанотрубок HfO_2 выше чем у ZrO_2, в то время как их энергии сворачивания близки (рис. 1).

Сольватохромный сдвиг в спектрах поглощения дансиламида: анализ экспериментальных данных и результатов TDDFT и PCM расчетов

Кораблева М.С., Федоров М.С., Суворова О.А.
Ивановский государственный университет,
Иваново, Россия
E-mail: msk180696@mail.ru

Дансиламид и различные его производные нашли широкое применение благодаря способности к флуоресценции. Известно, что для ряда органических соединений возможно наличие сильного влияния растворителя на электронные спектры, которое проявляется в виде сольватохромного сдвига. Это влияние может быть результатом специфической и неспецифической сольватации.

В данной работе выполнено моделирование электронных спектров поглощения дансиламида методом DFT уровня BMK/6-311++G** для свободной молекулы и с учетом неспецифической сольватации. Влияние растворителей (диэтилового эфира, воды и дихлометана) были учтены в рамках модели PCM. Кроме того нами был зарегистрирован спектр поглощения водного раствора дансиламида. Построен график зависимости максимальной длины волны поглощения дансиламида в растворителях (расчеты PCM и экспериментальные величины) от их дипольных моментов (справ. данные).

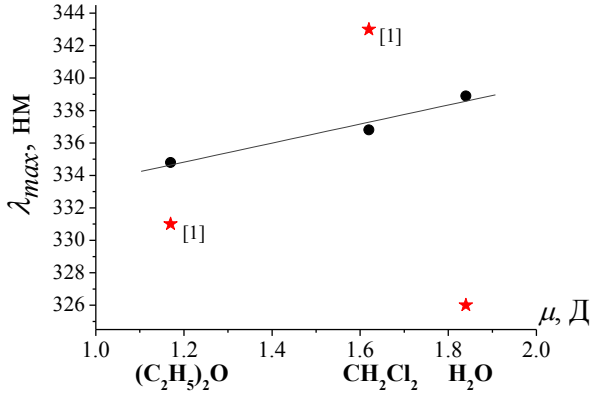


Рис. 1. Зависимость λ_{max} от дипольных моментов растворителей μ; ● – PCM (BMK/6-311++G**), ★– эксперимент [1].

Из рисунка видно, что зависимость λ_{max} от μ растворителей, полученная из расчетов, близка к линейной, она отражает влияние неспецифической сольватации. Так как зависимость экспериментальных λ_{max} от μ растворителей сильно отличается от теоретических, можно предположить, что значительный вклад в величину сольватохромного сдвига для дансиламида вносит специфическая сольватация. Таким образом, ее необходимо учитывать при теоретическом моделировании для получения более надежных данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00386 мол_а).

Список литературы

[1] N. Tewari, N.K. Joshi , R. Rautela, R. Gahlaut, H.C. Joshi, S. Pant. // J. Mol. Liquids. – 2011. – V. 160. – P. 150-153.

Проявление чётно – нечётного эффекта на геометрических параметрах гомологического ряда молекул пиридинового эфира *n*-н-алкилоксибензойных кислот

Короткова Д.В., Лапыкина Е.А., Гиричева Н.И.
Ивановский государственный университет, Иваново
E-mail: darya.korotkova.94@mail.ru

При увеличении количества атомов углерода в алкильной цепи наблюдается изменение температуры фазовых переходов от кристаллической фазы к изотропной в ряду соединений, обладающих мезоморфными свойствами, что и является отражением чётно – нечётного эффекта. Проявление чётно – нечётного эффекта зависит от строения индивидуальных молекул, их взаимного расположения в конденсированной фазе, а, следовательно, и от сил межмолекулярных взаимодействий.

В настоящей работе изучен гомологический ряд молекул пиридинового эфира *n*-н-алкилоксибензойных кислот с алкилоксидными радикалами –O-R, где R=–C_nH_{2n+1} (*n*=3-10), с целью определения проявления чётно – нечётного эффекта при анализе геометрических параметров. Методом квантовой химии *DFT/B3LYP/cc-pVTZ* выполнена полная оптимизация геометрических параметров и расчет частот колебаний.

Анализ геометрических параметров эфиров показал, что чётно – нечётный эффект ярко выражен на зависимостях длины *l*=f(*n*), ширины *d*=f(*n*), объема *V*=f(*n*), составляющей I_{xx} главного момента инерции и вращательной постоянной B_x. На рисунке 1, в качестве примера, показана зависимость *d*=f(*n*) для молекул ряда эфиров в виде зигзагообразной кривой. Отметим, что при переходе от нечётного гомолога к чётному значения *d* (а, также, других геометрических параметров) изменяются меньше, чем при переходе от чётного к нечётному, причем эта разница постепенно уменьшается с ростом *n*.

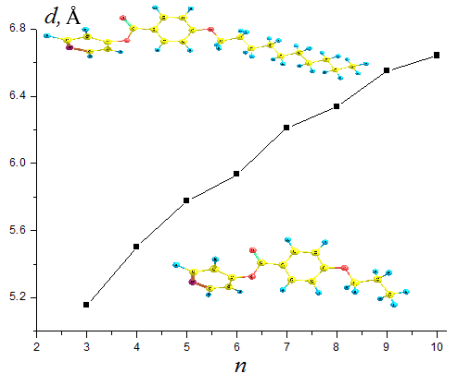


Рис. 1. Зависимость *d*=f(*n*) от числа атомов углерода в –O-R радикалах для гомологического ряда молекул пиридиновых эфиров *n*-н-алкилоксибензойных кислот.

Таким образом, геометрическое строение индивидуальных соединений является одной из весомых причин проявления четно – нечетного эффекта в жидкокристаллических системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ (базовая часть, проект №3474).

Прогнозирование адсорбционной способности (3-амино-пропил)-триэтоксисилана на основе квантово-химических расчетов

Котляренко А.А.[1], Воробьева В.И.[1], Чигиринец Е.Э.[1], Скиба М.И.[2], Оверченко Т.А.[1]

[1] *Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», Украина, Киев*

[2] *Государственное высшее учебное заведения «Украинский государственный химико-технологический университет», Украина, Днепропетровск*

E-mail: viktorkathebest@yandex.ru

К настоящему времени накоплен большой опыт квантово-химических расчетов, адсорбционной способности органических соединений на поверхности металлов, с целью прогнозной оценки их ингибирующей эффективности. При этом защитная эффективность органических соединений можно также оценить по электронным характеристикам исследуемых структур Поэтому в работе проведены расчеты энергетических параметров молекулы для прогнозирования адсорбционной способности, а как следствие и ингибирующей эффективности.

В качестве объекта исследования было рассмотрено соединения класса силанов – (3-амино-пропил)-триэтоксисилан. Квантово-химические расчеты молекулярных диаграмм проводили по программе *HyperChem Version Professional Release 6.03.* (рис.1). Энергетические характеристики молекулы представлены в табл. 1.

Таблица 1. Энергетические параметры молекулы (3-амино-пропил)-триэтоксисилана на основе квантово-химических расчета, абсолютная электроотрицательность(χ), энергетического зазора (ΔE), абсолютную жёсткость (G), абсолютная мягкость (δ)

(3-амино-пропил)-триэтоксисилан	E *ВЗМО*	E *НСМО*	χ	ΔE=E*(ВЗМО)*-E(*НСМО)*	G	δ
	-10,43006	2,0081	4,21	9,4632	6,22	0,16

а б

Рис. 1. Графическое представление электронной и орбитальной плотностей молекулярных орбиталей, по данным квантово-химических расчетов.

В молекуле реакционными центрами являются также атом кислорода и частично атомы нитрогена, которые имеют наиболее негативный заряд и сосредотачивают на себе волновую функцию. Таким образом, возможна и планарная адсорбция молекулы на поверхности металла. Расчет показал высокую электронную плотность ВЗМО на атоме азота, что характерно для активных нуклеофильных центров.

Квантово-химическая оценка возможности замещения рения на рутений в алкоксопроизводных рения

Куликова Е.С.[1], Дробот Д.В.[1], Ильин Е.Г.[2], Яржемский В.Г.[2]
[1]*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technology), Москва, Россия*
[2]*N.S. Kurnakov Inst. of General and Inorganic Chemistry RAS Москва, Россия*
E-mail: lizchkakul@mail.ru

Высокие темпы развития современной металлоорганической химии вызваны постоянно растущей потребностью в новых материалах. Кластеры переходных металлов находят применение во многих областях. Изучению и анализу таких систем в последнее время посвящено большое число экспериментальных работ. Тем не менее, высокая сложность процессов формирования активных центров подобных материалов мешает получению прямой информации об их электронном и геометрическом строении, даже в условиях сверхвысокого вакуума. В этой связи непосредственное квантово-химическое моделирование поверхностных комплексов кластеров переходных металлов призвано обеспечить надежные и фундаментально значимые структурные данные, дополняющие современные экспериментальные исследования [1].

Ранее проводили квантово-химический расчет влияния лигандного окружения на кластер Re_4, который позволил понять природу электронного взаимодействия между лигандами и кластером рения. Для проведения квантово-химического расчета использована программа Computer Aided Composition of Atomic Orbitals (C.A.C.A.O.) [2]. В настоящей работе квантово-химические расчеты проводили по программе "Природа" с использованием функционала PBE и базиса basis 4, учитывающего релятивистские поправки [3,4]. В качестве замещающего металла, был выбран рутений из-за близости его свойств с рением, и потенциальной возможности использования сплава Re-Ni-Ru в авиационной промышленности. В ходе расчетов установлено, что рений может быть замещен на рутений в комплексах, где нет связи металл-металл (метилатный комплекс рения), и где есть связь металл-металл (изопропилатный комплекс рения). Наиболее энергетически выгодными являются замещения, происходящие в транс положениях.

Список литературы

[1] Sanz J.F., Hernández N.C. Mechanism of Cu Deposition on the α-Al2 O3 (0001) Surface. Phys. Rev. Lett. 2005. V.94. P. 016104-016107.
[2] Drobot D.V., Chernyshova O.V., Kriyzhovets O.S., Smirnova K.A.,Masilin I.V., Petrakova O.V., Shevelkov, A.V., Tsodikov, M.V., Chistyakov, A.V., Il'in, E.G. Soft chemistry methods appear as an effective way for production of superdispersive (nano-sized) materials based on Re and d-elements of V-VIII groups. From 7-th International symposium on technetium and rhenium - science and utilization. Book of abstracts. 2011г. P. 44-52
[3] Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А.. Изв. АН. Сер. хим. 5, 804, 2005г.
[4] Laikov D.N. Chem. Phys. Lett. 281, 151 1997г.

Строение и энергии межмолекулярных взаимодействий в комплексах додецилсульфата натрия с глицином и цистеином

Курбатова М.С.[1], Гиричева Н.И.[1], Тюнина Е.Ю.[2]
[1]*Ивановский государственный университет, кафедра органической и физической химии, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов им Г.А. Крестова, Российская академия наук, Иваново, Россия*

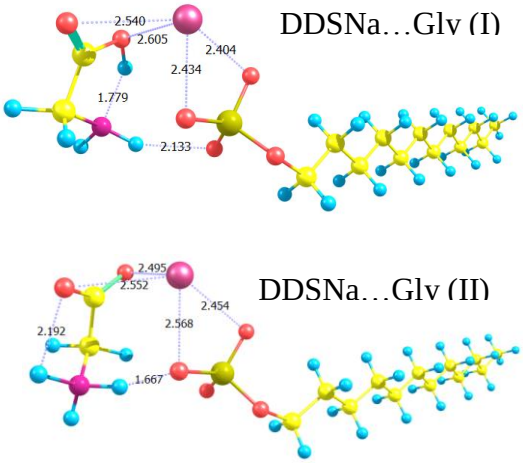
В последние годы большое внимание ученых привлекают антимикробные пептиды. Ключевыми моментами действия пептидов на липолисахариды (ЛПС) является связывание заряженных цвиттер-ионных групп биосоединений с поверхностью внешней стороны мембраны бактериальной клетки и внедрение гидрофобных фрагментов пептидов в липидную часть мембраны. В качестве модельного соединения ЛПС мы использовали молекулу додецилсульфата натрия (DDSNa), а в роли пептидов выбрали молекулы глицина (Gly) и цистеина (Cys). В настоящей работе выполнено компьютерное моделирование (DFT/B97D) комплексов DDSNa...Gly, DDSNa...Cys и рассчитаны энергии межмолекулярных взаимодействий ΔE (табл. 1.). Взаимодействие DDSNa с Gly/Cys приводит к образованию прочных комплексов, в особенности это касается комплексов, образованных цвиттер-ионной формой аминокислот - DDSNa…Gly (II), DDSNa…Cys (I), DDSNa…Cys (II).

Табл. 1. Энергии межмолекулярных взаимодействий.

комплекс	ΔE, ккал/моль
	взаимодействие DDSNa (A)…Gly/Cys (B)
DDSNa…Gly (I)	-31.5
DDSNa…Gly (II)	-56.1
DDSNa…Cys (I)	-57.8
DDSNa…Cys (II)	-56.8

$$\Delta E = E_{комп} - E(SP,A) - E(SP,B),$$

где $E_{комп}$ – это энергия комплекса с оптимальной геометрией; E(SP,A) и E(SP,B) – это энергии фрагментов A и B с соответствующей геометрией в комплексе.



При взаимодействии DDSNa с Gly/Cys наблюдается образование связей типа $Na^+…O^-$, причем фрагмент NaO_4 представляет собой структуру, близкую к тетрагональной пирамиде. Помимо ионных взаимодействий в каждом из комплексов образуются водородные связи типа N-H…O. В комплексе DDSNa…Gly (I) глицин находится в молекулярной форме с прочной водородной связью O-H…N (R = 1.779 Å), в то же время межмолекулярная водородная связь N-H…O оказывается существенно слабее таких же межмолекулярных водородных связей в остальных комплексах. Это обстоятельство приводит к меньшей стабилизации комплекса DDSNa…Gly (I).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 15-43-03003_р_центр_а).

Подбор растворителей для фоторезиста на основе параметра растворимости

Лысич Д.В.[1,2], Зеленцов С.В.[1]
[1] *Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2] *Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: ldv892551@mail.ru

Концепцию параметра растворимости δ можно использовать для подбора оптимального состава растворителя для растворения фоторезистной маски. По формуле **(1)** рассчитывается параметр растворимости растворителя, а по формуле **(2)** параметр растворимости неэкспонированного фоторезиста

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E_0}{V \cdot N_A}}, \quad (1)$$

$$\delta_{CM} = \sqrt{\frac{(\alpha_1 \cdot \Delta E_1 + \alpha_2 \cdot \Delta E_2)}{N_A \cdot (\alpha_1 \cdot V_1 + \alpha_2 \cdot V_2)}} \quad (2)$$

где ΔE_0 – энергия когезии объекта, V – его объем, N_A– число Авогадро.

Для расчета параметра растворимости необходимо знание двух параметров - энергии когезии молекул (ΔE) и мольного объема (ΔV) кинетической единицы соединения. Согласно концепции аддитивности вкладов структурных элементов в энергию когезии и объема имеют место следующие соотношения

$$\Delta V = \sum_i \Delta V_i \quad (3)$$

$$\Delta E = \sum_i \Delta E_i \quad (4)$$

Здесь ΔE_i и ΔV_i - вклад каждого структурного элемента соединения в энергию когезии и объем, соответственно.

Сначала были рассчитаны значения ΔV и ΔE по формулам 3 и 4 соответственно. Поскольку ΔE имеет размерность [кал·моль$^{-1}$], ΔV - [Å], а δ^2 - [МДж·м$^{-3}$], то для перевода полученных результатов в систему СИ был введен коэффициент $K = \frac{4.1868 \times 10^{-6}}{(10^{-10})^3}$ [моль·Å·кал$^{-1}$·МДж·м$^{-3}$].

В этом случае формулы **(1)** и **(2)** можно переписать соответственно в формулы **(5) и (6)**

$$\delta = \sqrt{\frac{K \cdot \Delta E}{N_A \cdot \Delta V}} \quad (5)$$

$$\delta_{CM} = \sqrt{\frac{K(\alpha_1 \cdot \Delta E_1 + \alpha_2 \cdot \Delta E_2)}{N_A \cdot (\alpha_1 \cdot V_1 + \alpha_2 \cdot V_2)}} \quad (6)$$

Подбор смесей осуществлялся так, чтобы параметр растворимости смеси растворителей был равен параметру растворимости фоторезиста. Подбор смесей осуществлялся методом половинного деления.

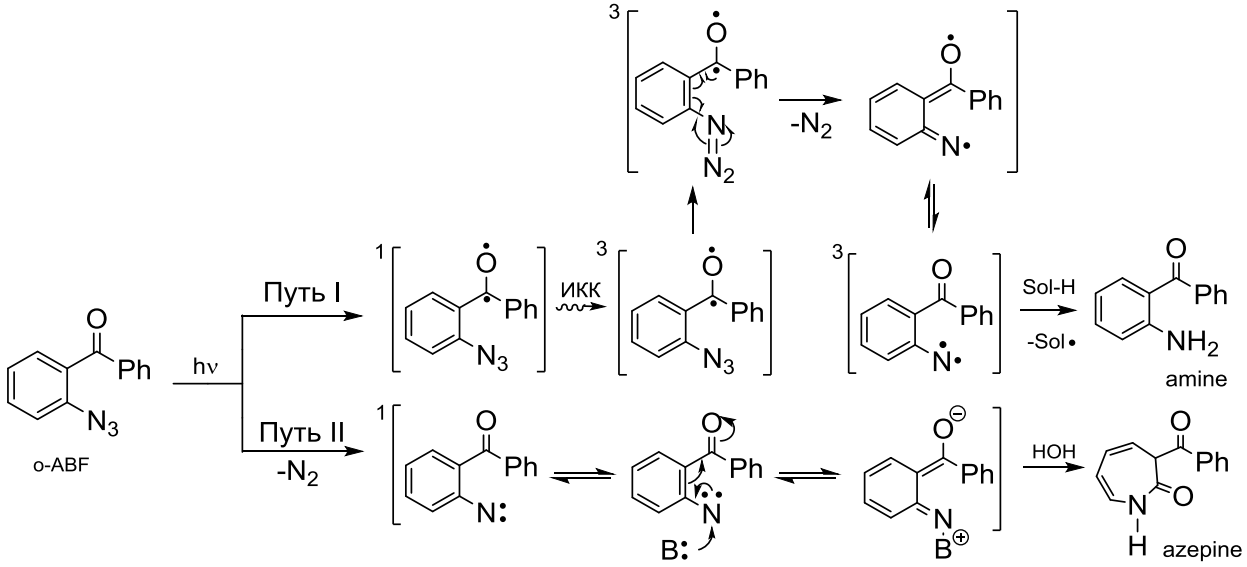
Фотолиз *орто*-азидбензофенона в присутствии оснований

Любимцева М.А., Будруев А.В., Одиноков А.В., Пронина А.Л.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: marlubimtseva@gmail.com

Фотолитический распад органических азидов приводит к образованию нитренов. Обладая высокой энергией эти интермедиатные частицы реагируют неселективно, с образованием большого количества продуктов с низкими выходами. Это является основным препятствием использования фотохимической реакции арилазидов в органическом синтезе. В связи с этим важной задачей является подбор условий для эффективного проведения процесса, выделение и идентификация образующихся продуктов, а также установление механизма реакции.

Целью данной работы является исследование влияния оснований на образование продуктов в ходе фотолиза и подбор оптимальных условий при проведении реакции разложения *орто*-азидбензофенона (o-ABF) под действием УФ-излучения, а также выделение продуктов реакции.

Основной особенностью фотолиза *орто*-азидбензофенона является наличие двух фотохимически активных центров: арилазидной и карбонильной групп. Возбуждение карбонильной группы идет через триплетное возбужденное состояние с образованием аминов и азосоединений (Путь I). Однако, нами было отмечено, что добавление щелочей в реакционную смесь приводит к увеличению образования продуктов синглетных нитренов (азепинов), что может быть связано со стабилизацией интермедиата с распределенной системой зарядов в полярных средах в присутствии оснований (Путь II).



Квантово-химическое моделирование реакции фотоокисления олефинов ароматическими нитросоединениями в триплетном состоянии

Минасян Ю.В., Плехович С.Д., Зеленцов С.В.
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
Yram6@rambler.ru

Методом uB3LYP/6-31g+(d) проведено моделирование реакции фотоокисления олефинов на примере реакций взаимодействия этилена с HNO_2, *para*- $ClNO_2Ph$ и *orto*-$ClNO_2Ph$ в триплетном состояниях. Для осуществления расчетов использован программный комплекс Gaussian03. Установлено, что фотоокисление протекает в два этапа. На первом этапе образование комплекса нитросоединения с олефином, на втором - дальнейшая его деструкция до нитрозосоединения и окиси этилена. Рассчитаны энергии активации для каждого этапа превращения. Результаты нахождения подтверждены наличием одной мнимой частоты, а также проведением процедуры восстановления координаты реакции методом IRC. Рассмотрен механизм превращений на примере анализа спиновых плотностей и зарядов на атомах, а также данных, полученных при помощи метода IRC.

Таблица 1. Результаты измерений.

C_2H_4+ HNO_2	
реакция No.1	E_a, kcal mol^{-1}
T_1	18.20
реакция No.2	
T_1	25.24
C_2H_4+*para*-$PhClNO_2$	
реакция No.1	E_a, kcal mol^{-1}
T_1	17.57
реакция No.2	
T_1	36.39
C_2H_4+ *orto*-$ClPhNO_2$	
реакция No.1	E_a, kcal mol^{-1}
T_1	3.77
реакция No.2	
T_1	55.22

Изучение механизмов фотоокисления простых аминов нитросоединениями

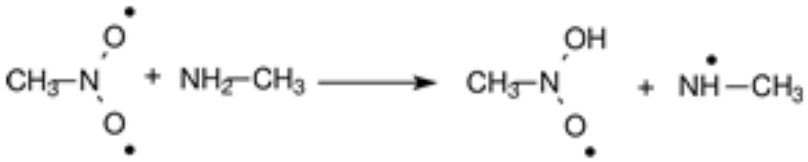
Овсянников Д.В., Фомичев Д.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: amidius.1992@gmail.com

В ходе работы были смоделированы механизмы фотохимического процесса окисления метиламина и диметиламина нитрометаном. При моделировании использовались методы квантовой химии и теоретического анализа электронной плотности.

Первой стадией процесса является воздействие электромагнитного излучения на молекулу нитрометана, переводящее её в возбуждённое синглетное состояние. Энергия перехода составляет 86.59 ккал/моль, что соответствует длине волны 331нм. Разница между возбуждённым синглетным и триплетным уровнями небольшая: 13.6 ккал/моль. Данные получены методом CASSCF с активным пространством, содержащим 8 электронов на 7 орбиталях. Разница энергий между уровнями даёт повод предположить возможность интеркомбинационной конверсии. Нитрометан в триплетном состоянии представляет из себя бирадикал, вступающий в реакции переноса водорода.

Нами были исследованы реакции переноса водорода между молекулами аминов и нитрометана в триплетном состоянии. Все расчёты были выполнены методом теории функционала плотности с потенциалом B3LYP. В качестве базисного набора на всех атомах был выбран 6-311G*.

Для реакции между метиламином и нитрометаном энергия активации составила 1.17 ккал/моль.



Низкий порог активации может быть мотивирован высокой реакционной способностью нитрогруппы в триплетном состоянии. Особый интерес представляет заместитель нитросоединения: для ароматических нитросоединений подобные реакции характерны, но для алифатических нитросоединений известно слишком мало примеров фотохимических реакций с низкими энергиями активации. Данная работа нацелена на выявление подробностей этих процессов.

Отличие спектров поглощения молекулярной, ионной и цвиттер-ионной формы 1-аминонафталин-8-сульфокислоты: TDDFT исследование

Первухина Н.В., Федоров М.С., Лапыкина Е.А.
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
E-mail: pervukhina.nv@mail.ru

Часто при теоретических исследованиях электронных спектров соединений не учитывается влияние растворителя на соединение, либо учитывается только неспецифическая сольватация в рамках моделей PCM или SMD. Однако растворитель может значительно повлиять на форму ряда органических соединений за счет специфических взаимодействий и превратить ее в ионную или цвиттер-ионную. Одними из первых сольватохромных красителей являются производные 1-аминонафталин-8-сульфокислоты, чьи электронные спектры сильно зависят от растворителя.

Для того чтобы оценить величину влияния растворителя посредством изменения формы соединения на оптические свойства, было выполнено моделирование спектров поглощения 1-аминонафталин-8-сульфокислоты с помощью метода DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). Полученные теоретические спектры для молекулярной формы свободной молекулы, цвиттер-ионной формы с учетом неспецифической сольватации (PCM и SMD) в водной среде и ионной формы показаны на рис. 1.

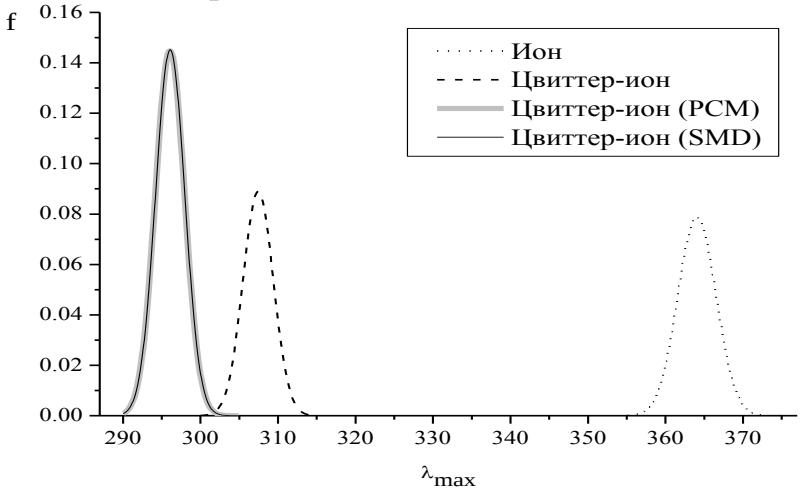


Рис. 1. Спектры поглощения молекулярной, ионной и цвиттер-ионной формы молекулы 1-аминонафталин-8-сульфокислоты.

Видно, что наблюдается серьезное отличие между положением λ_{max} различных форм молекулы. Так поглощение ионной формы смещено в длинноволнувую область (364 нм), поглощение молекулярной формы в водной среде имеет минимальную λ_{max} (296 нм). Отметим, что модели SMD и PCM в водной среде дают идентичное положение λ_{max}, несмотря на то, что полученные геометрические параметры цвиттер-ионна несколько отличаются для двух этих моделей. Таким образом, показано существенное влияние формы соединения на спектры поглощения.

Молекулярная структура и спиновые состояния трис-ацетилацетоната марганца(III) по данным метода газовой электронографии и квантово-химических расчетов

Петрова А.А.[1], Гиричева Н.И.[2], Твердова Н.В.[1], Гиричев Г.В.[1]
[1] *Ивановский государственный химико-технологический университет,*
[2] *Ивановский государственный университет,*
г. Иваново, Ивановская область, Россия
E-mail: paa-1@mail.ru

Молекулярная структура трис-ацетилацетоната марганца (Рис.1) была исследована в рамках синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента, а также с помощью квантово-химических расчетов методом DFT/UB3LYP/6-31G**.

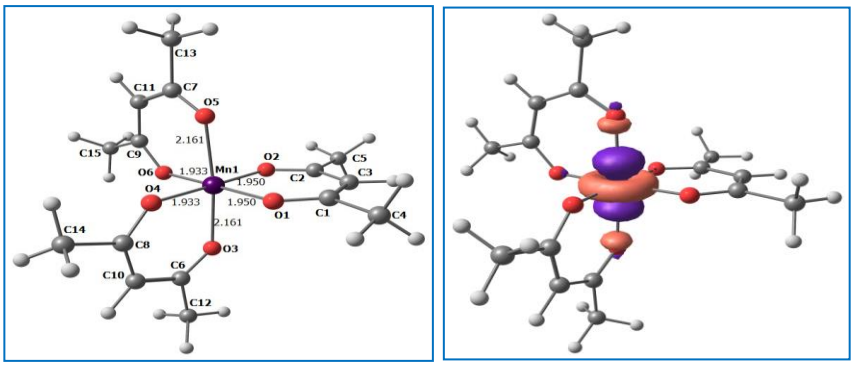


Рис.1. Геометрическое строение молекулы $Mn(O_2C_5H_7)_3$ и вид ВЗМО, ответственной за удлинение аксиальных связей Mn-O (χ =5).

Масс-спектр, записанный при температуре 125(10) °C одновременно со съемками дифракционной картины, свидетельствует о том, что исследуемый пар не содержал димерных форм и примесей. Установлено, что в условиях проведенного эксперимента реализуется высокоспиновое электронное состояние ^{5}B при симметрии геометрической конфигурации C_2. Состоянию с мультиплетностью 1 (^{1}B) отвечает конфигурация C_2, а с мультиплетностью 3 ($^3A_2$) - конфигурация D_3. В таблице даны основные структурные параметры молекулы, полученные в электронографическом эксперименте, в сравнении с рассчитанными квантовохимически. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 16-03-00855а).

Структурные параметры (Å, °)	UB3LYP/6-31G**, r_e			Эксп., r_{h1}
	χ=1	χ=3	χ=5	
	$C_2(^1B) \rightarrow D_3$	$D_3(^1A_2)$	$C_2(^5B)$	C_2 R_f=4.9%
r(Mn1-O5) r(Mn1-O3)	1.904	1.924	2.151	2.161(5)
r(Mn1-O6) r(Mn1-O1)	1.948 1.917	1.924	1.924	1.933(5)
r(Mn1-O2) r(Mn1-O4)	1.917 1.948	1.924	1.941	1.950(5)
∠(O5-Mn1-O6)	90.2	92.4	88.2	87.6(12)
∠(O2-Mn1-O1)	95.5	92.3	90.2	90.6(11)

Влияние растворителя на пространственные характеристики фрагмента структуры белка альбумина

Петров А.С., Орлов В.Ю., Люткин А.С.
Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия
E-mail: anton_osv@mail.ru

Для получения корректных данных по пространственной и электронной структурам биомолекул в рамках компьютерного моделирования необходимо учитывать влияние растворителя.

Целью данной работы стало изучение изменений, происходящих в структуре белка с учетом влияния растворителя на основе методов квантово-химического моделирования. В качестве модели нами выбран фрагмент альбумина, включающий участок из 10 аминокислотных последовательностей (GLU-VAL-GLN-LEU-LEU-GLU-SER-GLY-GLY-GLY). Растворителем является вода, количество молекул которой варьировалось в пределах от 1 до 14. Квантово-химическое моделирование проводилось полуэмпирическим методом PM7. Для расчетов нами был использован программный комплекс Mopac2016, которым решает множество задач молекулярного моделирования в различных сферах вычислительной химии. Координаты атомов молекулы белка были взяты из банка данных Protein Data Blank [1].

Нами была проведена оптимизация данной системы, рассчитаны силовые и термодинамические величины.

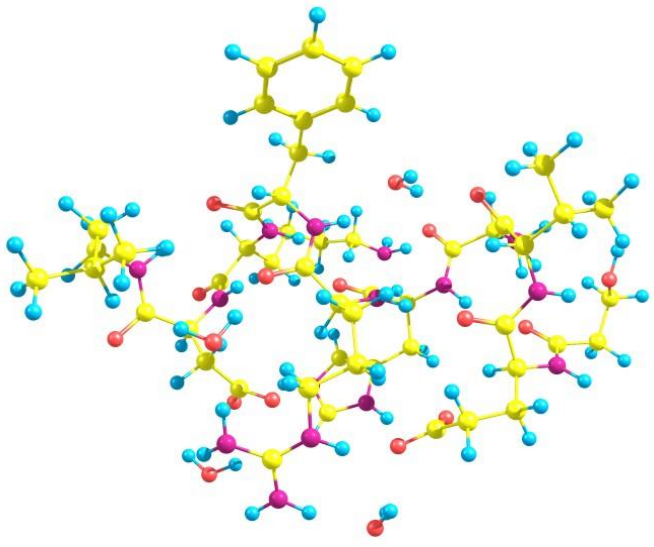


Рис. 1. Результаты расчета молекулы белка с 4 молекулами воды.

Результаты исследований показали, что наибольшее влияние на изучаемую систему оказывает воздействие 4 молекул воды.

Список литературы

[1] Электронный ресурс: http://www.rcsb.org/pdb/home/home.do.

Исследование конформационных свойств 1-метил-1,3,5-трисилациклогексана

Пучков Б.В., Шлыков С.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
e-mail: br37rus@gmail.com

Шестичленные циклы кремнийорганических соединений активно изучаются в настоящее время. Поскольку при замене атома углерода на атом кремния меняются свойства соединения, представляется интересным определить изменение конформационных свойств соединения 1-силациклогексана при добавлении в цикл двух атомов кремния в положении 3 и 5.

Данная работа продолжает серию исследований конформационных свойств производных 1,3,5 – трисилациклогексанов. Объектом данного исследования является 1-метил-1,3,5-трисилациклогексан (рис.1).

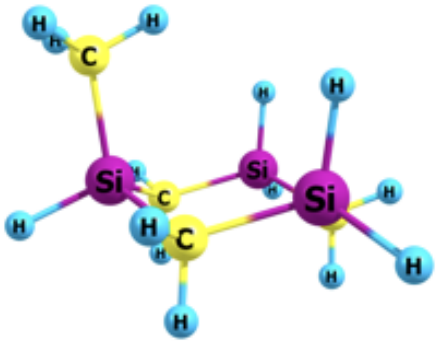


Рис.1. Модель молекулы аксиального конформера 1-метил-1,3,5-трисилациклогексан.

Для оценки конформационного состава пара нами были выполнены предварительные квантово-химические расчеты методами теории функционала плотности DFT-B3LYP для двух конформеров исследуемой молекулы, с аксиальным и экваториальным положениями метильной группы относительно остова цикла, результаты сведены в табл.1.

Таблица 1. Относительные электронные энергии ΔE, энергии Гиббса ΔG°, ккал/моль и мольные доли конформеров.

Конформер	Axial	Equatorial
ΔE, ккал/моль	0	0.44
ΔG^{o}, ккал/моль	0	0.49
x, %	73	27

Теоретическое исследование строения и конформационных свойств 1-метокси-1,3,5-трисилациклогексана

Пучков Б.В., Шлыков С.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
e-mail: br37rus@gmail.com

За последние годы интерес к теоретическим и экспериментальным исследованиям структуры шестичленных циклов кремнийорганических соединений возрос. Это связано с тем, что при замене атома углерода на атом кремния, изменяются физико-химические и физиологические свойства соединения. Ранее в наших и других работах была изучена целая серия 1-X-силациклогексанов (X = F, Cl, Br, J, CH_3, CF_3, H_3Si, OCH_3, Ph и др.), методами газовой электронографии, квантовой химии, ЯМР и ИК спектроскопии. Однако практически неизученной областью являются 1,3,5 – трисилациклогексаны и их производные.

Исследование геометрического строения и конформационного состава замещенных трисилациклогексанов является актуальной задачей, решение которой позволит определить влияние двух дополнительных гетероатомов (атомов Si) в цикле на конформационные свойства замещенных трисилациклогексанов.

Объектом данного исследования является 1-метокси-1,3,5-трисилациклогексан (рис.1).

Для оценки конформационного состава пара нами были выполнены предварительные квантово-химические расчеты методами теории функционала плотности DFT-B3LYP для четырех возможных конформеров исследуемой молекулы.

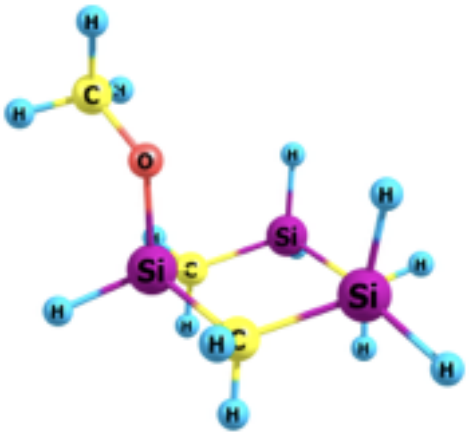


Рис.1. Модель аксиального *гош*-конформера молекулы 1-метокси-1,3,5-трисилациклогексан.

Моделирование свойств изогнутых одностеночных УНТ

Скуднев В.Ю., Федорчук А.А., Бузько В.Ю., Чуйко Г.Ю.
Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
E-mail: skudnev_vs@mail.ru

В настоящее время актуальной является проблема уменьшения размеров активного элемента в наноэлектронных устройствах нового поколения. Решением может служить использование изогнутых одностеночных углеродных нанотрубок. Однако свойства подобных структур изучены плохо и заранее предсказать характеристики устройств на их основе сложно. Поэтому, представляет интерес моделирование свойств изогнутых УНТ.

Нами были смоделированы и изучены гетероструктуры на основе сочленения двух углеродных одностенных ахиральных нанотрубок (одностеночной УНТ типа «зиг-заг» (5,0) и одностеночной УНТ типа «кресло» (3,3)) различной электронной структуры под углами близким к прямым. Оптимизацию геометрии осуществляли методом молекулярной механики ММ+, а расчет электронных характеристик расширенного метода молекулярных орбиталей Хюккеля (РМХ). Обнаружено, что для изученных гетероструктур наблюдается значительное изменение ширины запрещённой зоны, которая с уменьшением угла стыка от 104^0 до 80^0 снижается почти в 4 раза от 0.244 до 0.067 эВ.

Также была изучена зависимость изменения ширины запрещенной зоны от величины угла стыка 10 гетероструктур УНТ с изгибом, состоящих из одностеночной УНТ типа «зиг-заг» (8,0) и одностеночной УНТ типа «кресло» (4,4), соединенных под различными углами от 98^0 до 180^0. Установлено, что уменьшение угла стыка УНТ приводит к осциллирующему возрастанию ширины запрещенной зоны в полученных гетероструктурах (рис. 1).

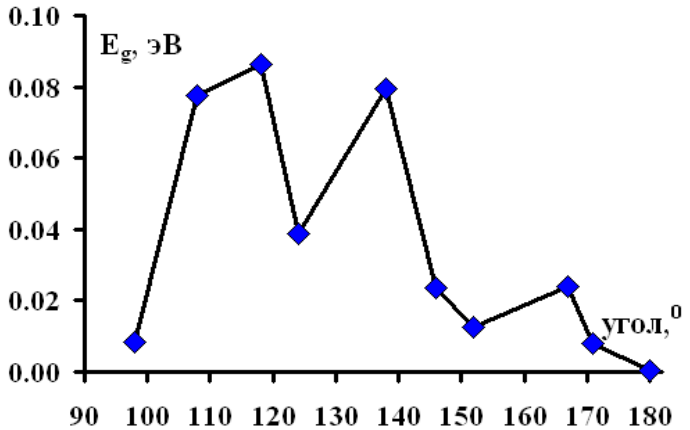


Рис. 1. Зависимость ширины запрещенной зоны от угла стыка УНТ с изгибом.

Таким образом, согласно выполненным расчетам изменение угла стыка одностеночных УНТ принципиально позволяет управлять их проводимостью.

Свойства гетероструктур на основе Y-разветвленных одностеночных УНТ

Скуднев В.Ю., Туфиков Е.В., Бузько В.Ю., Чуйко Г.Ю.
Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
E-mail: skudnev_vs@mail.ru

Сопряженные гетероструктуры на основе разветвленных одностеночных углеродных нанотрубок имеют высокий потенциал применения в наноэлектронных устройствах нового поколения, где активные элементы близки по размерам к молекулам. Однако на сегодняшний день нет общего согласованного представления о том, какие электронные свойства приобретают такие гетероструктуры на основе УНТ с различными типами электропроводности (полупроводниковая, полуметаллическая, металлическая).

Нами были смоделированы методом молекулярной механики ММ+ Y-образные гетероструктуры УНТ (рис. 1), состоящие из соединенных между собой трех одностеночных УНТ (двух типа «зиг-заг» и одной типа «кресло»), которые могут быть использованы для создания наноразмерных транзисторных структур.

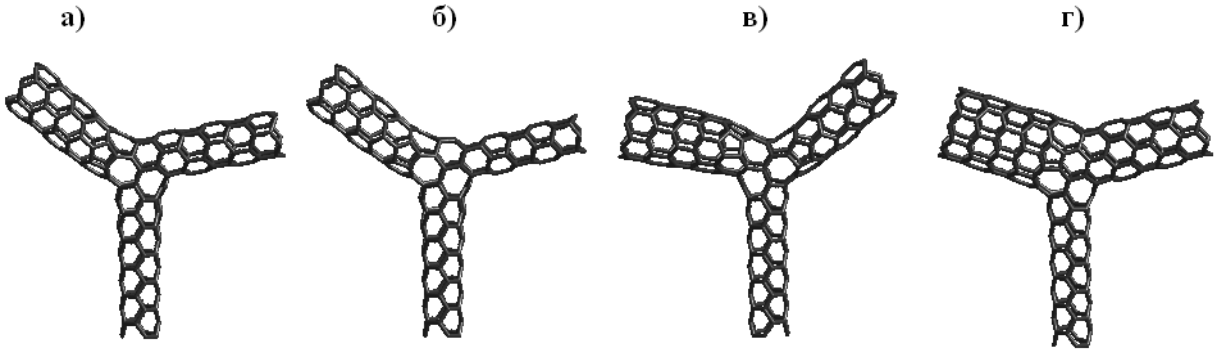


Рис. 1. Y-образные гетероструктуры на основе углеродных нанотрубок: а) УНТ (6,0) – (5,0) – (3,3); б) УНТ (6,0) – (4,0) – (3,3); в) УНТ (7,0) – (6,0) – (3,3); г) УНТ (8,0) – (6,0) – (3,3).

Рассчитанные с помощью расширенного метода молекулярных орбиталей Хюккеля значения ширины запрещенной зоны E_g для каждой из оптимизированных гетероструктур указаны в таблице 1.

Таблица 1. Рассчитанные значения E_g для Y-образных гетероструктур на основе УНТ.

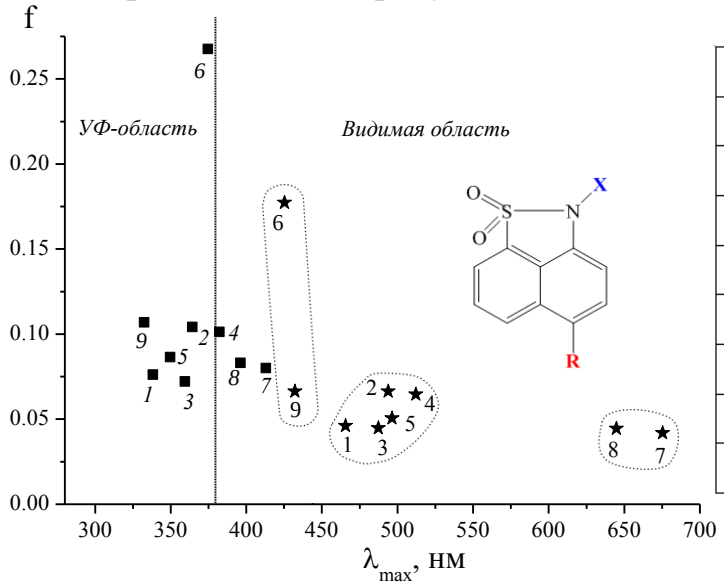
Структура	(6,0)-(5,0)-(3,3)	(6,0)-(4,0)-(3,3)	(7,0)-(6,0)-(3,3)	(8,0)-(6,0)-(3,3)
E_g, эВ	0.034	0.095	0.016	0.084

Установлено, что Y-соединения углеродных нанотрубок из-за наличия 5-членных фрагментов являются полупроводниками или полуметаллами, практически не завися от электронной структуры составных частей из фрагментов углеродных нанотрубок.

Моделирование электронных спектров 1,8-нафтосультама и его производных

Суворова О.А., Федоров М.С, Кораблева М.С.
Ивановский государственный университет, биолого-химический факультет, Иваново, Россия
E-mail: fms1989@mail.ru

Одним из наиболее интересных свойств, открывающих новые перспективы применения производных 1,8-нафтосультама, является их способность к флуоресценции. Особенно интересны соединения, эмиссия которых попадает в область биологического окна (650-900 нм). Они используются в биоимиджинге. Для выявления оптимальных для подобного использования производных 1,8-нафтосультама, необходимо понять характер влияния различных заместителей на оптические свойства соединений. Сравнительная диаграмма максимальных длин волн в электронных спектрах (TDDFT, B3LYP/6-311++G**) для соединений **1-9** представлена на рисунке.



1	X=H	R=H
2	X=H	R=I
3	X=CH_3	R=H
4	X=CH_3	R=I
5	X=H	R=CH_3
6	X=CH_3	R=NO_2
7	X=CH_3	R=$N(CH_3)_2$
8	X=H	R=$N(CH_3)_2$
9	X=H	R=CF_3

Рис. 1. Максимальные длины волн λ_{max} поглощения (■) и испускания (★) для соединений **1-9**.

1 группа – соединения **1-5**. Имеют близкие значения λ_{max} поглощения и испускания и стоксового сдвига (≈ 130 нм). В эту группу входят незамещенная молекула и молекулы со слабым донорным заместителем $–CH_3$ и слабым акцепторным заместителем –I. Они испускают в сине-зеленой области спектра (450-510 нм). **2 группа** – соединения **7** и **8**. Стоксов сдвиг для них составляет бóльшую величину (≈ 250-260 нм). Полосы испускания смещаются в оранжево-красную область спектра. В их состав входит сильная донорная группа ($–N(CH_3)_2$). **3 группа** – соединения **6** и **9**, в состав которых входят сильные акцепторные заместители $–NO_2$ и $–CF_3$, имеют сравнительно небольшой стоксов сдвиг – 50 и 100 нм соответственно. Испускание приходится на филетово-синюю область спектра ≈ 430 нм.

Таким образом, наибольший стоксов сдвиг наблюдается у соединений с сильным донорным заместителем $–N(CH_3)_2$, которые могут быть рекомендованы для использования в методах оптического биоимиджинга.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00386 мол_а).

Детализация атомных и молекулярных взаимодействий в цирконоцене рац-этилен-бис(1-инденил) цирконий дихлорид по экспериментальной электронной плотности

Терехова Е.О., Сташ А.И., Цирельсон В.Г.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: katerin.terekhova@gmail.com

Цирконоцены, обладающие специфической атомной структурой, интересны как катализаторы реакций полимеризации, и важно понимать, как эти соединения взаимодействуют с окружением. Топологический анализ электронной плотности (теория QTAIMC) [1] позволяет исследовать широкий спектр соединений с различными типами атомных и молекулярных взаимодействий, однако подобного рода исследования металлоценов представлены в литературе лишь ограничено.

В данной работе по данным прецизионного рентгеноструктурного эксперимента при 100К [2] восстановлено распределение электронной плотности в цирконоцене рац-этилен-бис(1-инденил) цирконий дихлорид. Полученные результаты воспроизводят полную картину атомных и молекулярных взаимодействий, которая интерпретирована как с помощью теории QTAIMC, так и путем анализа распределения внутреннего электронного давления (рис.1) в кристалле [3]. Расчеты проводились в программном комплексе WinXPRO (Stash & Tsirelson, 2016).

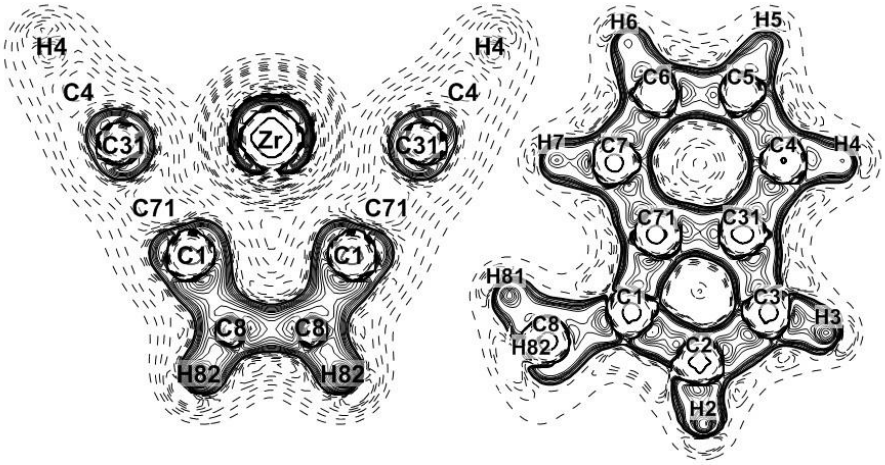


Рис. 1. Квантовая компонента распределения внутреннего электронного давления в цирконоцене рац-этилен-бис(1-инденил) цирконий дихлорид.

Работа поддержана РФФИ, грант 16-03-00057а.

Список литературы

[1] Bader R. F. W. Atoms in molecules.– Oxford University Press, 1990.
[2] Stash A. I. et al. //Acta Cryst. Section B: Structural Science. – 2005.– Т. 61. – №. 4. – С. 418-428.
[3] Tsirelson V. et. al. //Mol. Phys. – 2016. – V. 114. – №. 7-8. – С. 1260-1269.

ИК-спектроскопическое исследование наполненных пектином полимерных пленок на основе ПВХ

Троценко И.В., Волкова К.В., Успенская М.В.
Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: iv_trotsenko@mail.ru

Ежедневное повсеместное использование человечеством изделий из пластмасс вызывает глобальные проблемы их переработки. Согласно источнику [1] каждый из нас отправляет в мусор от 1 до 1,5 кг отходов в день. Большая часть – изделия из пластика. Существующая проблема его утилизации требует комплексных решений. Одно из них — переработка сырья различными методами, а второе — создание биоразлагаемых материалов. Их преимуществом является биодеградируемость на природные компоненты, и как следствие не требуют раздельного сбора.

Традиционно создание биодеградируемых материалов происходит с помощью веществ природного происхождения: крахмалла, полимолочной кислоты, целлюлозы и других. В данной работе предложен метод нестандартного применения данного полимера, а именно — создание наполненной пектином полимерной пленки на основе ПВХ с целью получения биоразлагаемого материала. Пектины — биополимеры, которые традиционно применяются в пищевой индустрии, поэтому полученный композит отличается новизной относительно других методов получения разлагаемых пленок.

Целью исследования на первом этапе работы являлось изучение структур смесей ПВХ и пектина методом инфракрасной-спектроскопии. Для этого были получены пленки с нулевым содержанием пектина, с 1%,5% и 10% пектина. Исследование материалов осуществлялось последовательным снятием спектров по всей поверхности пленок, и усреднением последующих результатов. Измерения проводились на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Bruker Tensor 37 с помощью ATR приставки. В результате исследований были выявлены различия в структуре спектров на областях: 4700-3200 $см^{-1}$, 3100-2700 $см^{-1}$и 1800-500 $см^{-1}$. Особенно сильно различались интенсивности на промежутках 3500-3200 $см^{-1}$ и 1500-700 $см^{-1}$ — область валентных колебаний – ОН и область «отпечатков пальцев». Предполагается, что это связано с особенностями взаимодействия ПВХ с пектином.

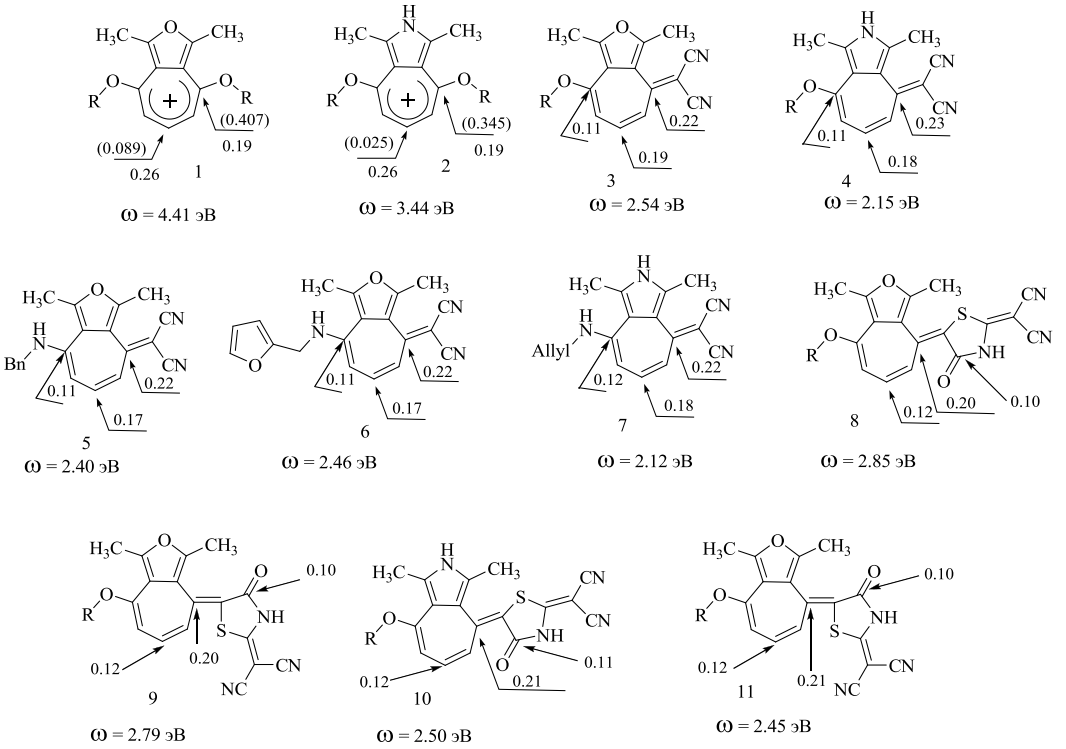
Список литературы

[1] Сколько мусора остается после человека за 7 дней [Электронный ресурс].— Режим доступа: http://econet.ru/articles/64424-skolko-musora-ostaetsya-posle-cheloveka-za-7-dney.— Дата доступа 11.12.16.
[2] В.М. Сутягин, А.А. Лапков // Физико-химические методы исследования полимеров, 2010.

Квантово-химическое моделирование реакционной способности производных фуротропиллия

Турбин А.И., Загребаев А.Д., Демёхин О.Д., Федик Н.С.
Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: qv1psdc@mail.ru, oleg-dem@bk.ru, meridian.turbin@yandex.ru

Высокая стабильность тропилиевого катиона позволяет препаративно выделять стабильные алкокси-катионы типа **1** и **2**, легко вступающие в реакции нуклеофильного замещения. Локальные индексы электрофильности ω_k^+ или f_k^+ (наиболее информативные ИРС для прогнозирования регионаправленности нуклеофильной атаки) показали, что наиболее реакционноспособными центрами в молекулах 1 и 2 являются положения 4 (8) и 6, для которых величины f_k^+ сопоставимы и равны 0.19 и 0.26 соответственно.

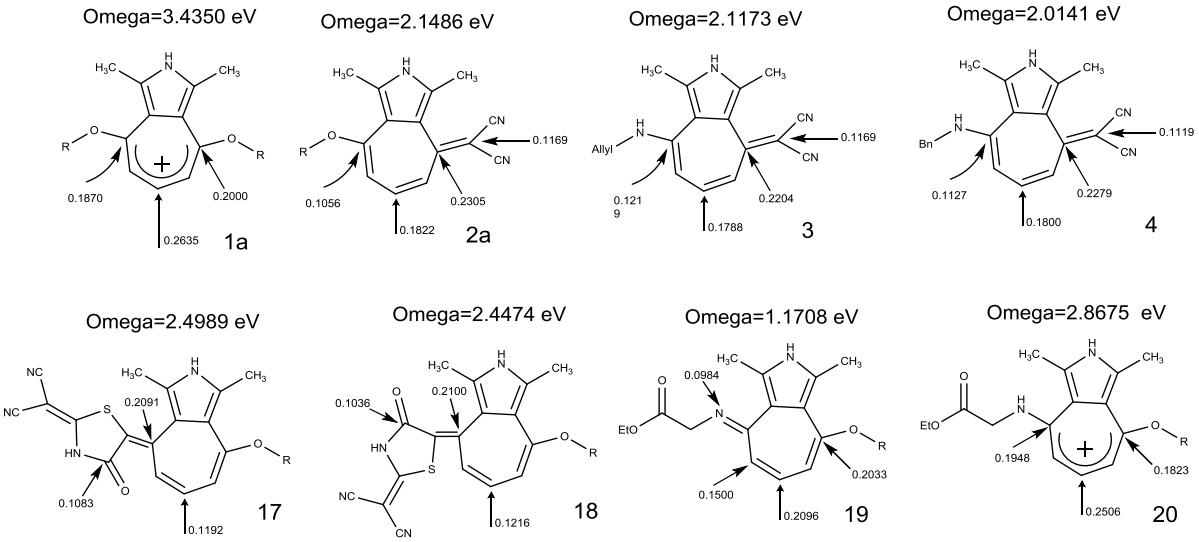


Проведенные ранее исследования дицианофуротропилиденовых производных типа **3**, показали, что данные производные могут выступать в качестве электрофилов в реакциях полярного циклоприсоединения. DFT квантово-химические расчеты в базисе B3LYP/6-31G**, проведённые для некоторых тропилиденовых структур, дают нам оценку электронного строения и прогнозируемую реакционную способность. Исходя из полученных значений индексов глобальной и локальной электрофильности, можно сделать вывод о том, что производные фуротропилидена (**4-11**), будут являться перспективными диполярофилами. Работа выполнена под руководством асс. КХПиВС Ткачук А.В. за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-13-00103).

Исследование реакционной способности ряда замещённых производных пирролотропиллия

Турбин А.И., Загребаев А.Д., Демёхин О.Д., Федик Н.С.
Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: qv1psdc@mail.ru, oleg-dem@bk.ru, meridian.turbin@yandex.ru

Высокая стабильность тропилиевого катиона позволяет препаративно выделять стабильные алкокси-катионы, легко вступающие в реакции нуклеофильного замещения. Локальные индексы электрофильности ω_k^+ или f_k^+ (наиболее информативные ИРС для прогнозирования регионаправленности нуклеофильной атаки) показали, что наиболее реакционноспособными центрами в молекулах 1 и 2 являются положения 4 (8) и 6, для которых величины f_k^+ сопоставимы и равны 0.19 и 0.26 соответственно. Смещение положительного заряда в катионах пирролотропилия к атому азота, приводит к снижению электрофильности алкоксигрупп в положениях 4 и 8 (заряды на атомах соединений **1** и **2** представлены в скобках на нижеприведенной схеме) – что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Катионы пирролотропилия более устойчивы к гидролизу, с C- и N-нуклеофилами реагируют при более высокой температуре, по сравнению с фуротропилиевыми аналогами.



Эффективным инструментом прогнозирования направленности в этих реакциях являются индексы локальной электрофильности, расчитанные DFT методом в базисе B3LYP/6-31G**, дают нам оценку электронного строения и прогнозируемую реакционную способность молекул. Исходя из полученных значений индексов глобальной и локальной электрофильности, можно сделать вывод о том, что производные пирролотропилидена, будут являться диполярофилами. Работа выполнена под руководством асс. КХПиВС Ткачук А.В. за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-13-00103).

Перенос заряда в реакциях фотовосстановления нитросоединений

Фомичев Д.А., Овсянников Д.В., Губочкин Н.С.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
Email: xomachiner@gmail.com

В работах Гёрнера показано, что при фотовосстановлении нитропроизводных нафталина в присутствии органических аминов наблюдается явление переноса заряда, предшествующее перемещению атомов. Для ответа на вопрос: является ли данное явление специфическим для всех реакций фотовосстановления нитросоединений, было проведено квантово-химическое моделирование изменений электронной плотности в схожей реакции фотовосстановления нитрометана с помощью сероводорода. Критерием, позволяющим судить о явлении переноса заряда, является обнаружение спиновой плотности на атоме серы до момента достижения системой переходного состояния. Образование радикал-аниона на начальных этапах превращения системы также может свидетельствовать о переносе электрона. Визуализация спиновой плотности, полученная в результате моделирования для долин продуктов и реагентов, а также для переходного состояния показана на рисунке 1.

Рис. 1: Распределение спиновой плотности на разных этапах реакции фотовосстановления нитросоединения сероводородом.

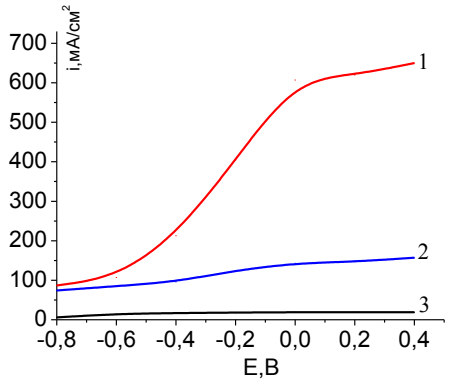
Исходя из рисунка, можно судить о незначительном появлении спиновой плотности на атоме серы в точке на поверхности потенциальной энергии, соответствующей переходному состоянию, которое обусловлено переносом атома водорода и не является свидетельством переноса заряда. Образование радикал-аниона также не было обнаружено – заряды фрагментов участвующих в реакции были равны нулю на всех этапах превращения. Таким образом, можно заключить, что в исследуемой реакции переноса заряда не происходит. Несоответствие результата экспериментальным данным может быть связано с одной из нескольких причин: использование растворителя в оригинальной реакции, но не при моделировании; влияние заместителя при нитрогруппе; использование другого восстановителя или несостоятельность критериев определения переноса заряда. Влияние этих факторов будет поэтапно устранено при дальнейшей работе в данном направлении.

Влияние органических добавок на электроосаждение фотоанода CdSe

Хусурова Г.М., Пузикова Д.С., Дергачева М.Б.
Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского,
Алматы, Казахстан
E-mail: gulinur_k@bk.ru

Изучено влияние лигносульфаната натрия (ЛСН), выступающего в роли поверхностно-активного вещества с высокоразвитой пространственной структурой, на формирование, рост осадков и физико-химические свойства фотоанода селенида кадмия. Комплексные исследования свойств электроосажденных образцов пленок CdSe на FTO/стекле в сернокислом электролите показали, что при оптимальных условиях электроосаждения при 50˚С, соотношении ионов Cd/Se =45/1 и добавках 9г/л ЛСН получены плотные покрытия, с равномерным и одинаковым распределением зерна. Исследована фоточувствительность пленок CdSe, полученных в присутствии лигносульфаната натрия и без них в растворе 0,3 М Na_2SO_3 при освещении галогенной лампой мощностью 50 Вт. Полупроводник CdSe характеризуется n-типом проводимости и высоким фототоком (600 мА/см^2), что в десятки раз превышает известные литературные данные (рисунок 1) [1].

На основе спектров пропускания рассчитана ширина запрещенной зоны пленок CdSe, которая составила 2,0 эВ. Следует отметить, что добавление лигносульфоната натрия привело к незначительному увеличению ширины запрещенной зоны до 2 эВ по сравнению с образцом, полученным из чистого электролита (1,9 эВ).



1) электролит с ЛСН, 50 °С; 2) электролит без добавок ПАВ, 25° С; 3) темновой ток
Рис. 1. Фотоэлектрохимические измерения на пленках CdSe (освещение галогенной лампой, 50 Вт).

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК, проект ГФ4.0217.

Список литературы

[1] Hamilakis S., Balgis D., Mionakou - Koufoudaki K., Mitzithra C., Kollia C., Loizos Z. //Material Letters. - 2015. - Vol. 145. - P.11-14.

Мезогенные комплексы производных бипиридина и коричной кислоты

Чернова Е.М., Игнатова А.В., Гиричева Н.И.
Ивановский государственный университет, кафедра органической и физической химии, Иваново, Россия

В последние годы большое внимание уделяется жидким кристаллам. Особую группу ЖК композиций с Н-связями составляют системы жидкий кристалл – немезоген.

В данной работе рассмотрены комплексы, в которых бипиридин, либо его производные с различными мостиковыми группами, сами по себе не являются немезогенами, а действует как двойной акцептор водородной связи, в то время как *пара*-н-этилоксикоричная кислота действует как донор водородной связи в пропорции 1:2.

Выполнено компьютерное моделирование комплексов методом DFT/B3LYP cc-pVTZ, а также рассчитаны энергии межмолекулярных взаимодействий.

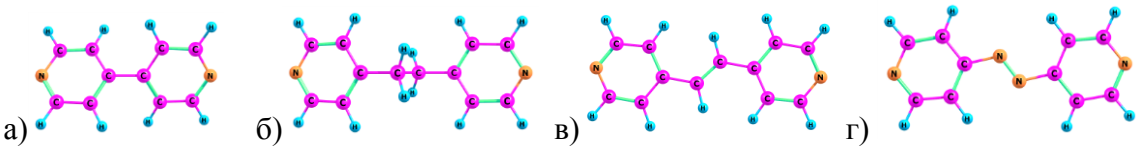


Рис.1. Бипиридин (а), бипиридиновые соединения с мостиковыми группами: CH_2–CH_2 (б), CH=CH (в), N=N (г).

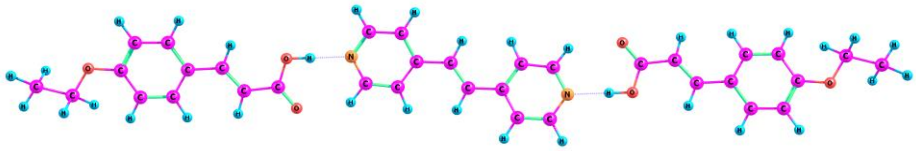


Рис.2. Н-комплекс, образованный *пара*-н-этилоксикоричной кислотой и бипиридиновым соединением с мостиковой группой CH=CH.

Таблица 1. Параметры Н-комплексов.

Комплекс	$E_{\text{Н-связи}}$, ккал/моль	Длина, Å	$E_{ВЗМО}$, эВ	$E_{НСМО}$, эВ	ΔE, эВ
1	–20.7	34.6	–5.93	–2.28	3.64
2 (CH_2–CH_2)	–21.3	36.9	–5.90	–1.55	4.35
3 (CH=CH)	–21.0	36.5	–5.91	–2.74	3.17
4 (N=N)	–20.3	36.4	–5.94	–3.48	2.46

Энергии межмолекулярных взаимодействий во всех комплексах близки и соответствуют критериям водородной связи средней силы. Близки и длины комплексов, за исключением комплекса 1. Интересно отметить, что энергия $E_{ВЗМО}$ всех комплексов практически одинакова, в то время как $E_{НСМО}$ и разница $\Delta E = E_{ВЗМО} – E_{НСМО}$ существенно отличаются. Комплекс 4 обладает наибольшей акцепторной способностью и наименьшей величиной энергетической щели ΔE. Таким образом, рассмотренные комплексы имеют одинаковую прочность и протяженность, но отличаются окислительными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ (проект №3474).

Оценка адсорбционной способности 3',5'-диметоксиацето-фенон на основе квантово-химических расчетов

Шакун А.С.[1], Воробьева В.И.[1], Чигиринец Е.Э.[1], Скиба М.И.[2], Трус И.Н.[1]
[1] *Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Украина, Киев*
[2]*Государственное высшее учебное заведения «Украинский государственный химико-технологический университет», Украина, Днепропетровск*
E-*mail: viktorkathebest@yandex.ru*

Квантово-химические методы расчетов в органической химии способствует разработке теоретических предпосылок подбора и целенаправленного синтеза эффективных ингибиторов коррозии. Используя вычислительные методы квантовой химии, можно получить информацию на уровне электронного строения молекул и металлической поверхности. Механизм взаимодействия «ингибитор - металл» может быть обоснован с помощью простого кластерного приближения. В качестве объекта исследования было рассмотрено соединения класса кетонов – 3',5'-диметоксиацетофенон. Квантово-химические расчеты молекулярных диаграмм проводили по программе *HyperChem Version Professional Release 6.03.* (рис. 1). Энергетические характеристики молекулы представлены в табл. 1.

Таблица 1. Энергетические параметры молекулы (3-амино-пропил)-триэтоксисилана на основе квантово-химических расчета, абсолютная электроотрицательность(χ), энергетического зазора (ΔE), абсолютную жёсткость (G), абсолютная мягкость (δ)

3',5'-диметоксиацето-фенон	E *ВЗМО*	E *НСМО*	χ	ΔE=E*(ВЗМО)*-E(*НСМО)*	G	δ
	-9,081	0,211	9,29	4,43	4,64	0,21

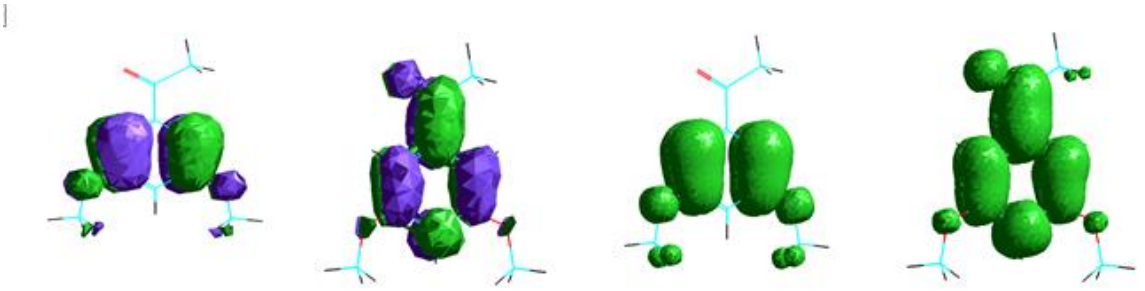


Рис. 1. Графическое представление электронной и орбитальной плотностей молекулярных орбиталей, по данным квантово-химических расчетов.

В молекуле реакционными центрами являются также атом кислорода и частично бензола, которые имеют наиболее негативный заряд и сосредотачивают на себе волновую функцию. Таким образом, возможна и планарная адсорбция молекулы на поверхности металла.

Анализ механизма и кинетики окислительной полимеризации анилина

Шишкина А.Н.
Башкирский Государственный Университет, г. Уфа, Россия
E-mail: anastasia.shishkina1993@mail.ru

В настоящее время, несмотря на значительный прогресс в области изучения анилина [1], в литературе не существует единой точки зрения на механизм его полимеризации. В частности, отсутствует теоретическое рассмотрение особенностей кинетики полимеризации анилина.

Целью настоящей работы является изучение механизма [2] окислительной полимеризации анилина с использованием математического моделирование. Критерием оценки соответствия изучаемого механизма реальному процессу является кривая расходования анилина. Решением обратной кинетической задачи были найдены константы скорости промежуточных стадий, а решением прямой – кривые расходования (рис.1) и накопления все участников реакции.

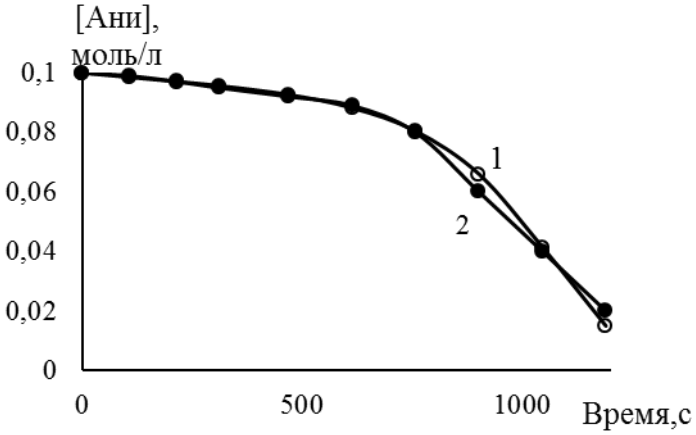


Рис. 1. Расчетные (2) и экспериментальные (1) кривые расходования анилина в процессе окислительной полимеризации.

В соответствии с полученными результатами, рассматриваемый механизм хорошо согласуется с экспериментальными данными при найденных нами константах скорости промежуточных стадий (табл. 1).

Таблица 1. Константы скорости промежуточных стадий реакции окислительной полимеризации анилина под действием персульфата аммония.

k (моль/л×с)	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
Расчет	0.05×10^{-5}	9.57×10^{-6}	8.33×10^{-6}	2.54	13.39	0.55×10^{-5}
Эксперимент	0.08×10^{-4}	–	6.81×10^{-5}	20.00	–	–

Список литературы

[1] Салихов Р.Б., Биглова Ю.Н., Юмагузин Ю.М., Салихов Т.Р., Мифтахов М.С., Мустафин А.Г., Фотопреобразователи солнечной энергии на основе тонких пленок органических материалов // Письма в ЖТФ. – 2013. - том 39. – №19.

[2] Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Коледников А.А., Механизм окислительной полимеризации анилина // Успехи в химии и химической технологии. 2009. Т. 23. №5. С. 82 –86.

ИКС и устойчивость Н-комплексов на основе карбоновых кислот

Шпилевая К.Е., Гиричева Н.И., Федоров М.С., Сырбу С.А.
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
E-mail: 31ksenia@mail.ru

Особый интерес прикован к созданию, исследованию и применению наноматериалов. Подобные взаимодействия, такие как водородная связь, реализуются в жидкокристаллических карбоновых кислотах и системах на их основе.

Целью работы явилось доказательство существования водородосвязанных комплексов в системе пара-н-пропилоксибензойной (А) кислоты и ее эфира (В) при соотношении А:В (1:1) с помощью ИКС и квантово-химических расчетов методом DFT/B97D/6-311++G**.

Экспериментальный ИКС системы 1:1 отличается как от ИКС димеров А···А, так и мономеров А. Об этом свидетельствует отсутствие частоты валентного колебания О-Н в области 3540 $см^{-1}$ [1], которая характерна для мономерных форм А, и отсутствие двух полос в диапазоне 2560-2660 $см^{-1}$, характерных для димера А···А.

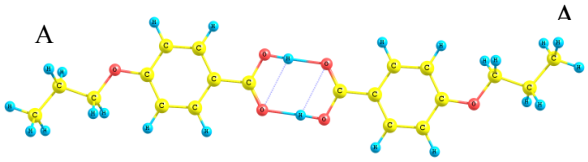


Рис.1. Димер А···А.

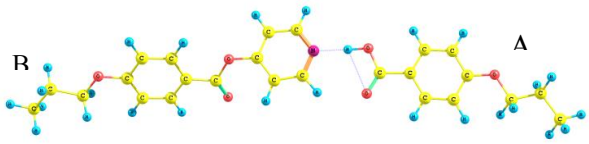


Рис.2. Строение комплекса состава А···В.

Таблица 1. Экспериментальные и рассчитанные частоты валентных колебаний О-Н и энергии межмолекулярного взаимодействия

	А	А···А	А···В
$\nu_{эксп.}$(О-Н), $см^{-1}$	3540	2560 2660	2475
$\nu_{расч.}$(О-Н), $см^{-1}$	3556	2567 2663	2488
$E_{комп}$, ккал/моль	-	10.1	13.8

Наличие нерасщепленной широкой полосы с максимумом при 2475 $см^{-1}$ указывает на образование прочной водородной связи в системе А···В. Из таблицы видно, что сдвиг частоты О-Н в комплексе А···В больше, чем в димере кислоты А по отношению к ν(О-Н) мономера. Это подтверждается расчетом энергии межмолекулярного взаимодействия в комплексах А···А и А···В. Оказалось, что водородная связь в комплексе А···В сильнее, чем каждая водородная связь в димере А···А, поэтому сдвиг частоты О-Н в рассчитанном комплексе больше, чем в димере кислоты (табл. 1).

Таким образом экспериментально доказано существование водородосвязанных комплексов А···В в системе А и В состава 50:50 мол%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ (проект №3474).

Список литературы

[1] Y. Setoguchi, H. Monobe, W. Wan, N. Terasawa, K. Kivohara, Thin Solid Films 438–439 (2003) 407–413.

СЕКЦИЯ 5
Физическая химия

The research of corrosion resistance of carbon steels

Kuvaeva A.O.
Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia
E-mail: Mia181193@mail.ru

The aim of the work was to study the corrosion resistance of carbon steels in aggressive mediums by impedance spectroscopy. The tests were conducted on the samples of steel grade 32HG. The solution of NaCl in distilled water (the concentration of chloride 50 g/l) with the further saturation by CO_2 was used as the corrosive medium. Fig. 1 (a, b) shows a Bode diagram for the investigated samples of steels 32HG. The optimization method of Levinberga - Marquardt was used for the calculation of the model parameters.

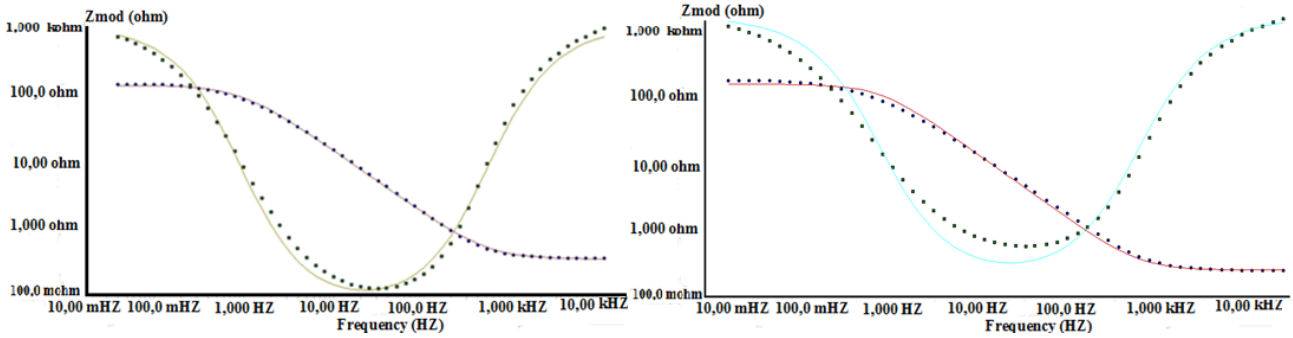


Fig.1. a Bode diagram: a) sample 1. Agreement of model spectrum (solid line) with the experimental data. The extent of congruence $2{,}44 \cdot 10^{-3}$.
b) sample 2. The extent of congruence $1{,}35 \cdot 10^{-3}$.

Based on the obtained value for the extent of congruence of the model, we concluded that the second sample is better adjusted with the spectrum model and better describes the processes occurring in the sample, as the harmonization degree of the working model is less than the value of the first sample model.

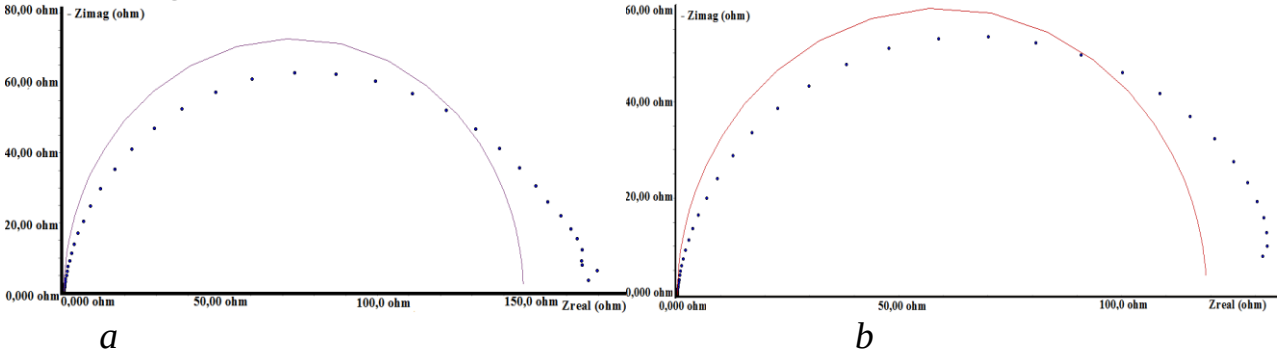


Fig.2. a Nyquist diagram: a) sample 1. b) sample 2.

The presented diagram shows that the hodograph for the first sample of steel 32HG has a larger radius than the hodograph of the second sample. The increasing of the hodograph radius is connected with the increasing of charge transfer resistance and the decreasing of doublelayer's capacity, as well as the decreasing the corrosion current density. The decreasing of doublelayer's capacity indicates to the passivation of the electrode.

Effect of porous carbon materials additives on the rate consumption of formaldehyde and the formation of 4,4-dimethyl-1,3-dioxane by Prins reaction

Gorski V.A.[1], Khamitova G.G.[1], Fassalova I.I.[1], Yulbarisova R.R.[1], Makaev Z.A.[1], Ovchinikov G.A.[1], Tukhvatshin V.S.[1], Kraikin V.A.[2], Talipov R.F.[1]
[1]*Bashkir State University, Ufa, Russia*
[2]*Ufa Institute of Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia*
E-mail: vadimtukhvatshin@yandex.ru

One of the basic industrial methods for producing isoprene is a two-step method based on the thermal catalytic decomposition of 4,4-dimethyl-1,3-dioxane (DMD). DMD was obtained in the first step by reaction of aqueous formaldehyde condensation with isobutylene in the presence of phosphoric acid [1]. The advantage of this method is the small energy consumption. However, this method has a considerable disadvantage: the formation of the first step up to 30% by weight byproducts (hydrogenated pyrans and etc.).

In this connection, we have studied the effect of the addition of carbon-containing porous materials on the rates consumption of formaldehyde and formation of DMD by Prins reaction. As porous materials used carbon nanotubes (a pore diameter of 7-11Å) ("Tomsk Catalyst Plant," Tomsk) and glassy [2]. The values of the constants rates of formaldehyde consumption and the accumulation of DMD based on the type of the porous carbonaceous material used for the Prins reaction (Table) was determined. The formaldehyde concentration in solution was determined by the sulfite method [3] and DMD concentration was determined by the chromatographic method (the internal standard is 4,4,5-trimethyl-1,3-dioxane) [4].

Table. Values of the constants rates of formaldehyde consumption rates and the accumulation of 4,4-dimethyl-1,3-dioxane in the presence of additives (1% wt.) of the porous materials at 75 °C).

№ п/п		The constant consumption rate of CH_2O, $k\times10^4$ c^{-1}	The constant rate of accumulation of DMD, $k\times10^4$ c^{-1}
1.	H_3PO_4	0,46±0,03	1,50±0,08
2.	Carbon nanotubes	0,72±0,04	7,50±0,48
3.	Glassy	1,20±0,09	13,20±0,79

The activation energy of the interaction of isobutylene with formaldehyde in the presence of phosphoric acid and carbon porous materials is ~ 92 kJ/mol. This value is 9 ~ kJ/mol activation energy for less than a similar reaction carried out only in the presence of phosphoric acid. Reducing the activation energy of the reaction with the addition of porous materials indicates that are able to exert a catalytic effect on the formaldehyde consumption or accumulation of in DMD the Prince reaction.

Thus, the values of the rate constants prove that the use of carbon nanotubes and glassy in this reaction leads to an increase in consumption of formaldehyde speeds is several times, and the accumulation of DMD more than one order.

References

[1] Plate N.A., Slivinskii E.V. The Basics of chemistry and monomers technologies. M: Nayka. 2002. 696 p. (in Russian).

[2] Kraikin V.A., Egorov A.E., Salazkin S.N. Synthesis polyarylenephthalides promising as smart polymers. International polymer science and technology. 2008. № 4. P. 17.

[3] Fadeeva V.I., Shekhovtsova T.N., Ivanova V.M. The Basics of Analytical Chemistry. Practical course. M.: Vyshay shkola. 2003. 463 p. (in Russian).

[4] B.V. The Basics of Gas Chromatography. M.: Vyshay shkola. 1977. 182 p. (in Russian).

Kinetics adsorption of formaldehyde from aqueous solutions by carbon porous materials in the presence of phosphoric acid

Ovchinikov G.A. [1], Gorski V.A. [1], Kirilov D.A. [1], Bylatova G.S. [1], Psyanchin A.A. [1], Tukhvatshin V.S.[1], Kraikin V.A.[2], Talipova G.R.[1]

[1]Bashkir State University, Ufa, Russia

[2]Ufa Institute of Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia

E-mail: vadimtukhvatshin@yandex.ru

It is known that 4,4-dimethyl-1,3-dioxane is a key intermediate for the industrial synthesis of isoprene [1]. It is obtained by condensation of the aqueous solution of formaldehyde with 2-methylpropene in the presence of phosphoric acid. In the last decade, a porous materials has been used for the above process [2]. However, in this work were not considered features of interaction of reagents and products of Prins reaction with porous materials. Therefore the aim of this work was to study the adsorption of formaldehyde from aqueous solutions by carbon nanotubes and glassy carbon in the presence of phosphoric acid.

As sorbents we have used carbon nanotubes with a diameter 7-11Å ("Tomsk Catalyst Plant", Tomsk) and glassy carbon [3, 4].

Adsorption of formaldehyde from aqueous solutions was investigated at (75 ± 1)°C from a limited volume under constant agitation (laboratory mechanical stirrer, 17 rps). Adsorption of formaldehyde (a) from aqueous solutions by porous carbon material was evaluated according to the equation (**1**) [6]:

$$a = [(c_0 - c_t) \cdot V] / m, \qquad (1)$$

c_t – adsorbate concentration at various time points, mol/l; c_0 – adsorbate concentration at the initial time, mol/l;

Relative approach of the adsorption to equilibrium (γ) was calculated according to the equation (**2**) [6]:

$$\gamma = a / a_{max}, \quad (2)$$

a_{max} – adsorption at equilibrium, mg/g

Changing adsorbed formaldehyde (T) at different times was calculated according to the equation (**3**) [6]:

$$T = - \ln(1-\gamma) \quad (3)$$

External diffusion mass transfer coefficients (βn) and internal diffusion from an aqueous formaldehyde solution were calculated using the equation (**4**) [4]:

$$\beta_n = tg\alpha / T, \quad (4)$$

tgα – the tangent linear portion of the graph according to the inclination angle T = *f* (t).

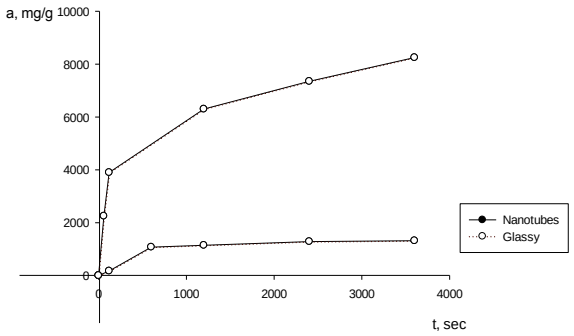


Fig. 1. Kinetic curves formaldehyde adsorption from aqueous solutions with the concentration of 5,85-7,07 mol/l in the presence of phosphoric acid by a carbon porous materials at 75 °C.

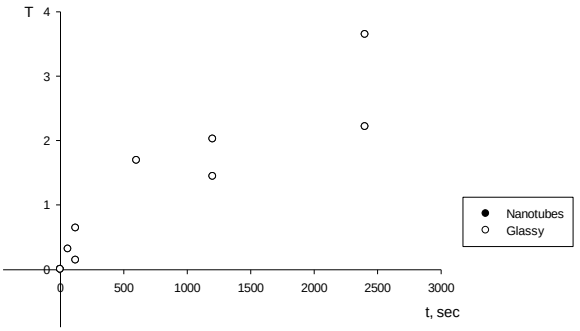


Fig. 2. Change of quantity the adsorbed substance during adsorption from an aqueous formaldehyde solution in a concentration of 5,85-7,07 mol/l in the presence of phosphoric acid by a carbone porous materials at 75 °C.

Table. Kinetic parameters formaldehyde adsorption from aqueous solutions in the concentration range 5,85-7,07 mol/l by carbone porous materials in the presence of phosphoric acid at 75 ° C.

Sorbent	Equilibrium time, s	External mass transfer coefficient (β_n), s^{-1}	Coefficient of internal diffusion, s^{-1}
Carbon nanotubes	120	$8{,}3 \cdot 10^{-3}$	$7{,}1 \cdot 10^{-4}$
Glassy carbon	600	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$

We have found that formaldehyde adsorption process as for a carbon nanotube, and for a glassy carbon from the aqueous solution in the presence of phosphoric acid has been determined by influence of the external mass transfer and internal diffusion. It is shown that time of achievement equilibrium sorption in the system formaldehyde-water-phosphoric acid in the case of carbon nanotubes 120 s, and glassy carbon – 600 s.

References

[1] Plate N.A., Slivinskii E.V. The Basics of chemistry and monomers technologies. M: Nayka. 2002. 696 p.

[2] Telalović S., N., Maheswari J. F., Ramanathan R., Chuah A., Hanefeld U. // Chemical communications (Cambridge, England). 2008. V. 7345. № 38. P. 4631.

[3] Kraikin V.A., Egorov A.E., Salazkin S.N. // International polymer science and technology. 2008. № 4. P. 17.
[4] Kraikin V.A., Musina Z.N., Galkin E.G., Kuznetsov S.I., Egorov A.E., Salazkin S.N. // Polymer Science U.S.S.R. 2006. A. T. 48. № 11. P. 2159.
[5] Fadeeva V.I., Shekhovtsova T.N., Ivanova V.M. The Basics of Analytical Chemistry. Practical course. M.: Vyshay shkola. 2003. 463 p.
[6] Krasnova T.A., Golybeva N.S., Belyaeva O.V. // Actual problems of modern science. 2006. № 4. P. 143-146.

Термодинамические свойства титанатов $K_2La_2Ti_3O_{10}$, $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, $Na_2La_2Ti_3O_{10}$, $NaLaTiO_4$

Афанасьев М.А.[1], Маркин А.В.[1], Смирнова Н.Н.[1], Зверева И.А.[2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: 89877481132@mail.ru

В настоящее время титанаты редкоземельных и щелочных металлов перовскитоподобной структуры мало изучены. Указанные соединения обладают уникальными физическими и физико-химическими свойствами, такими как высокая ионная проводимость, высокотемпературная сверхпроводимость, магнетосопротивление, каталитическая и фотокаталитическая активность. Эти соединения представляют интерес для различных отраслей науки, техники и технологий. Термодинамические характеристики титанатов необходимы как данные фундаментального характера, а также для установления практически важных зависимостей «свойство – состав» и для оценки реакционной способности соединений в различных процессах.

В настоящей работе впервые методами прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии определены температурные зависимости теплоёмкостей титанатов $K_2La_2Ti_3O_{10}$, $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, $Na_2La_2Ti_3O_{10}$, $NaLaTiO_4$ в области 9−670 K.

Установлено, что в указанной области температур исследуемые соединения не проявляют фазовых превращений. Их теплоемкость плавно увеличивается с ростом температуры и не имеет каких-либо особенностей, за исключением области сверхнизких ($T < 10$ K) температур.

По полученным экспериментальным данным для кристаллических титанатов $K_2La_2Ti_3O_{10}$, $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, $Na_2La_2Ti_3O_{10}$, $NaLaTiO_4$ были рассчитаны стандартные термодинамические функции: теплоемкость $Cp^0(T)$, энтальпия $H°(T) – H°(9)$, энтропия $S°(T) – S°(9)$ и энергия Гиббса $G°(T) – G°(9)$ для интервала температур 9 – 670 K.

Низкотемпературная теплоемкость (20 – 50 K) была обработана на основе мультифрактальной модели. В результате были определены значения фрактальной размерности D и характеристической температуры Θ_{max} для перечисленных титанатов.

Проведено сравнение соответствующих термодинамических характеристик исследованных титанатов и изученных ранее [1] соединений этого класса.

Список литературы

[1] Markin A.V. et al. Heat Capacity and Standard Thermodynamic Functions of $NaGdTiO_4$ and $Na_2Gd_2Ti_3O_{10}$ over the Range from (6 to 630) K // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2015. – Т. 60. – №. 11. – С. 3069-3076.

Термоаналитическое исследование гуанидина карбоксиметилцеллюлозы

Ахмедов О.Р., Изотова Л.Ю., Тураев А.С.
Институт Биоорганической химии АН РУз им. акад. А.С. Садыкова, г. Ташкент, Республика Узбекистан
E-mail: Oliy86@bk.ru

Хорошо известно, что соединения, получаемые на основе гуанидина, широко используются: при очистке сточных вод от тяжелых металлов, в качестве эмульгаторов косметической промышленности и в производстве термопластичных смол. Также на основе полимерных производных гуанидина получены антибактериальные, противогрибковые и фунгицидные средства. С целью пополнения класса новыми производными, нами получены гуанидин содержащие производные карбоксиметилцеллюлозы. Полученные соединения исследованы методами ИК-спектроскопии, визкозиметрии, рентгеноструктурного и элементного анализа. Проведенные микробиологические исследования показали, что гуанидин содержащие производные карбоксиметилцеллюлозы обладают антибактериальной активностью. Для установления термических характеристик гуанидина карбоксиметилцеллюлозы, были проведены термоаналитические исследования (Рис.1).

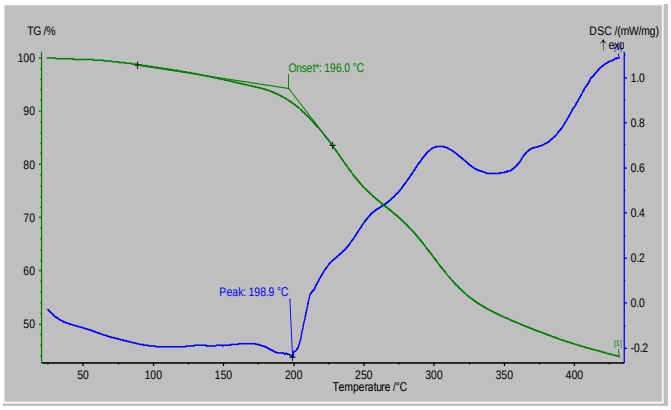


Рис.1. Термограмма гуанидина карбоксиметилцеллюлозы.

В ходе термоаналитического исследования было установлено, что в температурном диапазоне 80-196 ^{0}C происходит потеря массы гуанидина карбоксиметилцеллюлозы за счет испарения воды. Деструкция гуанидина карбоксиметилцеллюлозы начинается при температуре выше 196 ^{0}C. При температуре 198.9 ^{0}C наблюдается появления эндотермического пика, что свидетельствует о разрыве гуанидинового фрагмента от макромолекулы карбоксиметилцеллюлозы.

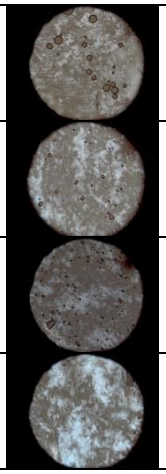
Физико-химические характеристики лиотропных мезофаз

Бажанова А.И., Осипова В.В., Галяметдинов Ю.Г.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: bazhena95@gmail.com

Жидкие кристаллы привлекают значительное внимание в качестве функциональных мягких материалов, образующих хорошо упорядоченные наноструктуры, и применяются в различных областях [1]. Особое значение имеют лантаноидсодержащие лиомезофазы. Они обладают высокой величиной магнитной анизотропии и эффективной поляризованной люминесценцией. Эти свойства делают их привлекательными для применения в различных устройствах молекулярной оптоэлектронике.

Объектами исследования являлись системы ПАВ-La/ H_2O/ D_2O с различными массовыми соотношениями. Исследования проводились с помощью поляризационно-оптической микроскопии (ПОМ) OLIMPUS BX51 с нагревательной системой LINKAM. Результаты наблюдений представлены в таблице.

Таблица 1. Результаты исследований.

Система	Соотношения, % масс	Фаза	Температура фазового перехода, ºС
$C_{12}EO_9$/ $La(NO_3)_3$*$6H_2O$/ D_2O	28,74/ 42,3/ 28,96		44 → 46,8→44,8
	27,31/ 40,19/ 32,5		43 → 47,3 → 44,9
	26/ 38,26/ 35,74		38 → 47,2 → 44,3
	25,5/ 37,52/ 36,98		40 → 45,7 → 44,3

В зависимости от соотношений температура фазового перехода мезофазы в изотропную жидкость составила 46 – 47 ^{0} С. Полученные образцы имеют гексагональную текстуру.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-37-20441 мол_а_вед.

Список литературы

[1] S. Fujiwara, T. Ichikawa, M. Yoshio, T. Kato and H. Ohno // Phase Control of Lyotropic Liquid Crystals Using Amino Acid Ionic Liquids As Sovlents. 2016.

Изучение фазовых равновесий и поиск низкоплавких материалов на основе трёхкомпонентной системы Cs|| F,Br,MoO_4

Бертасова Н.С., Данилушкина Е.Г., Гаркушин И.К.
ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет», г. Самара, Россия
E-mail: n-bertasova@mail.ru

Интерес к солевым ионным расплавам объясняется их широким применением в различных отраслях современной техники. Изучение фазовых диаграмм позволяет выявлять процессы, протекающие при плавлении и кристаллизации сплавов. Построение фазовых диаграмм имеет большое значение для поиска и синтеза новых соединений и смесей. [1]

Целью работы является поиск низкоплавкого состава на основе трёхкомпонентной системы CsF-CsBr-Cs_2MoO_4. Для этого проведено экспериментальное исследование двухкомпонентной системы Cs_2MoO_4 – CsBr и симплекса трёхкомпонентной системы CsBr-CsF-D (D=CsF·Cs_2MoO_4).

Экспериментальное изучение проводили методом дифференциального термического анализа. Для исследования использовали вещества квалификаций: фторид цезия «хч», бромид цезия «хч», молибдат цезия «хч».

Двухкомпонентная система Cs_2MoO_4-CsBr является эвтектической (T_E=555°С, состав 65 экв% CsBr, 35 экв% Cs_2MoO_4). Двухкомпонентные системы огранения CsBr-CsF, CsF-Cs_2MoO_4 изучены ранее [2-3]. Наличие соединения конгруэнтного плавления D = CsF·Cs_2MoO_4 разбивает треугольник составов трёхкомпонентной системы CsF-CsBr-Cs_2MoO_4 на два симплекса. Более низкая температура плавления ожидается в симплексе CsBr-CsF-D.

Для экспериментального исследования системы по правилам ПТГМ [1] выбран политермический разрез АВ, проходящий через все симплексы системы в поле кристаллизации CsBr.

Детально изучена часть разреза АВ, проходящего через симплекс CsBr-CsF-D. Определено направление на тройную эвтектическую точку E_1. Изучением разреза CsBr-E, исходящего из вершины CsBr и проходящего через

найденное направление, определен состав тройной эвтектической точки E_1:55% CsBr, 2.5% Cs_2MoO_4, T=444°C.

Список литературы

[1] Курс физико-химического анализа: учеб. пособие / И.К. Гаркушин, М.А. Истомова, М.А. Демина, А.В. Колядо. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013.-352 с.

[2] Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч.3. Двойные системы с общим катионом. Справочник // М.: «Металлургия»,1979. – 204 с.

[3] Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И., Верещагина И.П. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей // М.: Изд-во АН СССР, 1961.-Т.1-С.611.

Равновесие раствор-твердая фаза в тройных системах $CuCl_2(CdCl_2, CdI_2) – (S_1 + S_2)$ (S_1, S_2 = DMSO, DMA, DMF, 1,4-диоксан)

Богачев Н.А., Пушихина О.С., Макарова А.А., Михеев А.А., Любичев Д.А., Скрипкин М.Ю., Никольский А.Б.

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: n.bogachev@spbu.ru

Отсутствие общей надежной теоретической модели, позволяющей предсказывать процессы в трехкомпонентных растворах электролитов, оставляет экспериментальный путь единственным методом изучения таких систем.

В данной работе приводятся результаты экспериментального исследования равновесия раствор – твердая фаза в системах, содержащих галогениды меди (II) и кадмия в качестве солевого компонента и бинарный органический растворитель, состоящий из смесей диметилсульфоксида (DMSO), диметилацетамида (DMA), диметилформамида (DMF) и 1,4-диоксана. Выбор вышеуказанных компонентов систем для исследования позволил проследить влияние различных их свойств (мягкости ионов и молекул растворителя, донорной способности диэлектрической проницаемости растворителя) на изменение формы диаграмм равновесия для этих систем, а также на строение равновесных с насыщенным раствором твердых фаз. Экспериментально найдены области составов бинарного растворителя, которым соответствуют ветви кристаллизации соединений разного строения, структура которых была определена методом рентгено-структурного анализа. Причины формирования кристаллосольватов строго определенного строения, а также протяженность областей кристаллизации проанализированы с позиции теории жестких и

мягких кислот и оснований [1], донорно-акцепторных взаимодействий ион – растворитель [2, 3] и на основании анализа структуры получаемых комплексов.

Работа выполнена при содействии ресурсных центров «Оптические методы исследования вещества», «Дифракционные методы анализа вещества», и «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» Научного парка СПбГУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-05139.

Список литературы

[1] Marcus, Y. *The Journal of Physical Chemistry*, 1987, 91 (16), 4422-4428.
[2] V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.*, 1976, 18, 225.
[3] U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatshefte für Chemie*, 1975, 106, 12354.

Термодинамические свойства ураномолибдатов щелочных металлов состава $A^{I}_{6}U_{2}Mo_{4}O_{21}$ (A^{I} – Na, K, Rb, Cs)

Бородулина М.Л., Лелет М.И.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: maryborodulina@mail.ru, maxlelet@gmail.com

К одной из наиболее острых современных проблем можно отнести радиоактивное загрязнения окружающей среды, связанное с миграцией радионуклидов в техногенных условиях, например хранилищах ОЯТ. Одним из действенных методов увеличения эффективности мониторинга радиационной чистоты прилегающих к таким хранилищам территорий служит построение моделей миграции радионуклидов в водных и почвенных объектах окружающей среды. Однако построение таких моделей требует знания физико-химических свойств радионуклидов и комплексов с их участием. В этом отношении ураномолибдаты щелочных металлов представляют особый интерес, благодаря тому, что уран и металлы VI группы принимают активное участие в топливном ядерном цикле.

Для синтеза ураномолибдатов щелочных металлов состава $A^{I}_{6}U_{2}Mo_{4}O_{21}$ (A^{I} – Na, K, Rb, Cs) применялся метод высокотемпературного твердотельного синтеза, заключающийся в спекании смеси исходных навесок, взятых в необходимых стехиометрических соотношениях. Контроль чистоты и степень превращения реагентов осуществляли методом порошковой рентгенографии (Shimadzu LabX XRD-6100), рентгенофлуоресцентной спектрометрии (Shimadzu Lab Center XRF-1800) и рентгеновского микроанализа (JEOL JSM-IT300LV).

Для расчета стандартной энтальпии образования $\Delta_f H_m°(298)$ рассматриваемых соединений экспериментально определяли энтальпии взаимодействия ряда веществ с водным раствором фтороводородной кислоты.

Тепловые эффекты химических реакций измеряли с помощью дифференциального теплопроводящего реакционного калориметра Calvet 2.0 при T = 298 K.

В ходе работы была изучена температурная зависимость теплоемкости $C_p° = f(T)$ ураномолибдатов щелочных металлов в области температур от T = 6 K до T = 330 K при помощи низкотемпературного адиабатического вакуумного калориметра (Termax Ltd., Россия). В результате была рассчитана абсолютная энтропия ($S_m°$) и стандартная энтропия образования ($\Delta_f S_m°$) при T = 298 K. Используя полученные данные стандартной энтропии образования $\Delta_f S_m°(298)$ и значения стандартной энтальпии образования $\Delta_f H_m°(298)$ соединений состава $A^I{}_6U_2Mo_4O_{21}$ (A^I – Na, K, Rb, Cs) по соотношению Гиббса-Гельмгольца была вычислена стандартная функция Гиббса образования ($\Delta_f G_m°$) данных соединений.

Фазовые равновесия и физико-химические свойства оксидов в системе Y_2O_3 - Fe_2O_3 - CoO

Брюзгина А.В., Урусова А.С., Черепанов В.А.
Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: anna.brjuzgina@urfu.ru, anna.bryuzgina@mail.ru

Ферриты редкоземельных и щелочноземельных металлов и твёрдые растворы на их основе обладают рядом электрических и магнитных свойств, что делает их пригодными для разнообразного практического использования.

Образцы для исследования были получены по стандартной керамической и глицирин-нитратной технологиям. Отжиг образцов проводили при температуре 973 – 1373 K на воздухе.

По результатам РФА построен разрез фазовой диаграммы Y – Fe – Co – O при 1373 K на воздухе.

В зависимости от температуры была изучена структура и т/д стабильность твёрдого раствора на основе феррита иттрия $YFe_{1-x}Co_xO_{3\pm\delta}$.

Дифрактограмма сложного оксида $YFeO_{3\pm\delta}$ была описана в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. *Pnma*). По результатам рентгенографического анализа установлено, что замещение железа на кобальт привело к образованию твёрдого раствора $YFe_{1-x}Co_xO_{3\pm\delta}$, который подобно незамещенному ферриту иттрия был описан в рамках орторомбической ячейки. Установлено, что граница растворимости кобальта в феррите иттрия с увеличением температуры уменьшается.

Более подробно был изучен ряд твёрдых растворов $YFe_{1-x}Co_xO_{3\pm\delta}$ ($0 \le x \le 0.45$) синтез, которых проводился при 1373 K на воздухе.

Методом ТГА получены зависимости кислородной нестехиометрии (δ) от температуры (T = 298 – 1373 K) на воздухе. Показано, что введение кобальта в позиции железа в $YFe_{1-x}Co_xO_{3\pm\delta}$ ($0\leq x\leq 0.45$) приводит к незначительному уменьшению содержания кислорода в образцах.

Температурная зависимость относительного линейного расширения частично замещенных ферритов была измерена на дилатометре Netzsch DIL 402C в интервале температур 298–1373 K на воздухе. Из полученных данных рассчитаны коэффициенты термического расширения, значения которых. варьируются от 10.56 до 14.87 КТР$\times 10^6$, K^{-1} при 298 – 650 K и от 11.14 до 21.80 КТР$\times 10^6$, K^{-1} при 650 – 1373 K.

С ростом температуры общая электропроводность $YFe_{0.65}Co_{0.35}O_{3\pm\delta}$ заметно увеличивается начиная с 800 K и достигает значения 19.28 См/см при 1373 K.
Изучение химической совместимости образцов состава $YFe_{1-x}Co_xO_{3\pm\delta}$($0\leq x\leq 0.45$) с материалом электролита $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ проводили на воздухе в течении 20 часов при 1173 – 1373 K. Установлено, что образцы, указанного состава, не взаимодействуют с материалом электролита во всем исследованном температурном интервале.

Анализ механизма антиокислительной активности 5-гидрокси-6-метилурацила при окислении изопропилового спирта

Булякова Р.Д., Сафарова И.В., Шарипова Г.М.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: bulyal1@mail.ru

Производные урацилы обладают разнообразными биологическими свойствами и успешно используются в качестве лекарственных средств [1]. Определение условий их действия требуют подробного исследования кинетики рассматриваемой реакции. Из-за методических сложностей малые концентрации промежуточных веществ химических процессов не поддаются измерению. По этой причине в реальной практике нет возможности получать информацию об изменениях концентраций достаточного количества реагентов для однозначного определения кинетических параметров реакций. В последнее время для изучения сложных химических реакций применяются различные математические модели. В связи с этим в настоящей работе анализ механизма реакции радикально-цепного окисления изопропилового спирта в присутствии добавок 5-гидрокси-6-метилурацила проводили путем решения прямой и обратной задачи химической кинетики с помощью программного комплекса «ХимКинОптима» [2].

В результате проделанных вычислительных работ, были восстановлены все, в том числе и ранее неизвестные константы скорости ключевых элементарных стадий, при которых наблюдается наименьшее расхождение

между рассчитанными и экспериментальными кинетическими кривыми расходования урацила (Рис. 1).

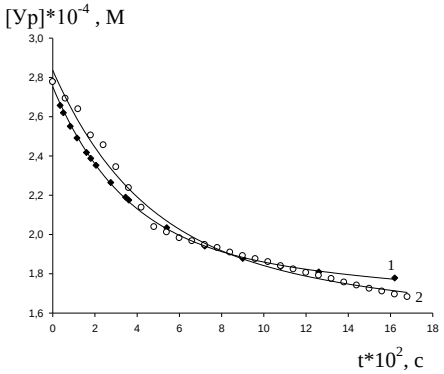


Рис. 1. Рассчитанная (1) и экспериментальная (2) и кинетические кривые расходования 5-гидрокси-6-метилурацила. $[УР]_0=2.8\times10^{-4}$ моль/л, $V_i = 4 \times 10^{-7}$ 348 К.

Список литературы

[1] Сейфулла Р. Д., Борисова И. Г. // Фармакология и токсикология. 1990. Т. 53. №6. С. 3–10.

[2] Тихонова М.В., Масков Д.Ф., Спивак С.И., Губайдуллин И.М. Программный комплекс “ХимКинОптима” для математического моделирования и оптимизации химических реакций на основе кинетики с использованием параллельных вычислений и базы данных: свидетельство о регистрации электронного ресурса // ИНИПИ РАО ОФЭРНиО. № 19247; дата рег. 30.05.2013.

Кристаллическая структура сложных оксидов, образующихся в системах Nd-Sr-Fe-O и Nd-Ca-Fe-O

Вахромеева А.Е., Урусова А.С., Аксенова Т.В., Черепанов В.А.
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: Maruska1393n@mail.ru

Многокомпонентные твердые растворы на основе ферритов редкоземельных и щелочноземельных металлов являются объектом многочисленных исследований в связи с возможностью их практического применения в различных областях техники, в качестве электродов высокотемпературных твердооксидных топливных элементов, кислородных датчиков, катализаторов дожигания выхлопных газов, кислородных мембран.

Для изучения кристаллической структуры образующихся сложных оксидов по глицерин-нитратной технологии было синтезировано 70 образцов с различным соотношением по металлическим компонентам в системе Nd-Sr-Fe-O и 31 образец в системе Nd-Ca-Fe-O. По результатам РФА

установлено, что система Nd-Sr-Fe-O достаточно богата образующимися в условиях эксперимента типами твердых растворов: $Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$, $Sr_{2-y}Nd_yFeO_{4\pm\delta}$, $Sr_{3-z}Nd_zFe_2O_{7-\delta}$ и $Sr_{4-u}Nd_uFe_3O_{10-\delta}$, а в системе Nd-Ca-Fe-O установлено образование пока только одного ряда сложных оксидов: $Nd_{1-v}Ca_vFeO_{3-\delta}$.

Дифрактограммы твердых растворов $Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ с $0.0\le x\le0.6$ были проиндексированы в рамках орторомбической ячейки (пр.гр. *Pbnm*). Увеличение содержания стронция в образцах приводит к уменьшению орторомбических искажений, и составы с $0.7\le x\le0.9$ имеют практически идеальную кубическую структуру (пр.гр. *Pm3m*).

Твердые растворы $Sr_{2-y}Nd_yFeO_{4\pm\delta}$ в условиях эксперимента образуются в интервале составов $0.7\le y\le0.9$ и кристаллизуются в тетрагональной симметрии (пр.гр. *I4/mmm*.). Недопированный оксид $Sr_2FeO_{4\pm\delta}$ при 1373 K на воздухе термодинамически нестабилен. Введение неодима в подрешетку стронция в $Sr_2FeO_{4\pm\delta}$ понижает среднюю степень окисления железа в твердом растворе $Sr_{2-y}Nd_yFeO_{4\pm\delta}$, тем самым стабилизируя фазу со структурой типа K_2NiF_4.

Область гомогенности оксидов $Sr_{3-z}Nd_zFe_2O_{7-\delta}$ лежит в интервале составов $0.0\le z\le0.4$ и $1.8\le z\le1.9$. Подобно незамещенному ферриту $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$, твердые растворы $Sr_{3-z}Nd_zFe_2O_{7-\delta}$ имеют тетрагональную структуру и кристаллизуются в пространственной группе *I4/mmm*.

Сложные оксиды состава $Sr_{4-u}Nd_uFe_3O_{10-\delta}$ в условиях эксперимента образуются в интервале $0.7\le u\le0.9$ и кристаллизуются в тетрагональной ячейке пространственной группы *I4/mmm*.

Область гомогенности сложных оксидов состава $Nd_{1-v}Ca_vFeO_{3-\delta}$ простирается до v=0.3. Рентгенограммы данных соединений были рассчитаны в рамках орторомбической структуры пространственной группы *Pbnm*.

Электроповерхностные свойства железосодержащих микропористых стекол

Волкова А.В.[1], Ермакова Л.Э.[1], Антропова Т.В.[2]
[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: anna.volkova@spbu.ru

Проблема развития экологически безопасных, ресурсосберегающих и малозатратных технологий выдвигает задачу разработки научных основ создания новых материалов для мембранных и сорбционных технологий. В настоящее время повышенное внимание уделяется наноструктурированным материалам, обладающим магнитными свойствами – магнитные сорбенты и мембраны. В связи с тем, что функциональные свойства этих материалов определяются в первую очередь их электроповерхностными характеристиками в водных средах, в задачу настоящей работы входило исследование коллоидно-

химических свойств нового типа объектов – ферромагнитного микропористого высококремнеземного стекла (средний диаметр пор ~ 10нм) [1], полученного из двухфазного натриевоборосиликатного (НБС) стекла с добавкой оксида железа (III), – на фоне растворов NaCl. Установлено, что модифицирование двухфазного НБС стекла Fe_2O_3 приводит к смещению положения изоэлектрической точки от 0.5 ед. pH [2] для базового пористого стекла (ПС) до 4.1 ± 0.1 ед. pH для железосодержащего ПС. Найдено, что точка нулевого заряда для модифицированного стекла лежит в области 4.5 – 5.5 ед. pH.

Таким образом, введение Fe_2O_3 в состав НБС стекла обуславливает как появление магнитных свойств у получаемых из них ПС [1, 3], так и изменение их электроповерхностных характеристик – возникает положительная область значений электрокинетического потенциала и заряда поверхности при pH < 4 – 5.5, что открывает новые перспективы использования высококремнеземных ПС в различных современных мембранных и сорбционных технологиях.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект 17-03-01011. Исследования проведены с использованием оборудования Междисциплинарного Ресурсного Центра по направлению «Нанотехнологии», Ресурсных Центров СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности».

Список литературы

[1] Пшенко О. А., Дроздова И. А., Полякова И. Г., Rogacki K., Cizman A., Poprawski R., Rysiakiewicz-Pasek E., Антропова Т. В. // Физ. и хим. стекла. 2014. Т. 40. № 2. С. 215-222.

[2] Волкова А. В., Ваганов Д. А., Богданова Н. Ф., Антропова Т. В., Ермакова Л. Э. // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. № 3. С. 284-293.

[3] Cizman A., Rogacki K., Rysiakiewicz-Pasek E., Antropova T., Pshenko O., Poprawski R. // J. Alloy. Compd. 2015. V. 649. P. 447 - 452.

О механизме влияния оснований на окисление ферроценилборной кислоты пероксидом водорода

Галкина М.С., Зайцева К.С., Фомин В.М.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail:niih325@bk.ru

Известно, что ферроцен, введенный в состав классического антималярийного препарата хлорохина, существенно увеличивает эффективность последнего. Это связано, прежде всего, с окислением ферроцена в составе феррохина пероксидом водорода в пищевой вакуоли малярийного паразита *Plasmodium falciparum* с генерированием HO-радикалов, которые и приводят к смерти последнего. Из этого вытекает, что модификацию хлорохина с целью увеличения его антималярийной активности можно осуществить, используя производные ферроцена, которые, во-первых, обладают более высокой реакционной способностью в реакции с H_2O_2, чем ферроцен; во-

вторых, отличаются от последнего более высокой растворимостью в воде, что исключительно важно для лекарственных препаратов. Таким соединением является ферроценилборная кислота (ФБК), которая легко окисляется в воде пероксидом водорода с образованием катионов ферроцения двух типов: $Fc^{+}B(OH)_2$ (катион I) и $Fc^{+}\bar{B}(OH)_3$ (катион II). Особенностью этой реакции является ее ускорение не только кислотами, но и основаниями типа OH^-. Кислоты стимулируют образование катиона I, OH^- − катиона II. Поскольку феррохин содержит в своем составе хинолиновый фрагмент и диметиламинометил (диэтиламинометил), мы изучили влияние пиридина, входящего в состав хинолина, и триэтиламина на процесс окисления ФБК. Показано, что оба соединения ускоряют окисление металлокомплекса до катиона II, причем действие триэтиламина проявляется значительно сильнее. Характерно, что кинетические уравнения окисления ФБК в присутствии OH^- и триэтиламина имеют разные порядки по металлокомплексу и основанию:

$W_1 = \kappa^1_{эфф}[FcB(OH)_2][H_2O_2][HO^-]$ $W_2 = \kappa^2_{эфф}[H_2O_2][FcB(OH)_2]^{1/2}[Et_3N]^{1/2}$

Причина такого различия связана с механизмом протекающей реакции, который можно представить в виде схем I и II.

Схема I

$FcB(OH)_2 + HOH \overset{K_1}{\leftrightarrow} Fc\bar{B}(OH)_3 + H^+$

$H^+ + OH^- \overset{K_2}{\leftrightarrow} H_2O$

$FcB(OH)_2 + OH^- \overset{K_3}{\leftrightarrow} Fc\bar{B}(OH)_3$

Схема II

$FcB(OH)_2 + HOH \overset{K'_1}{\leftrightarrow} Fc\bar{B}(OH)_3 + H^+$

$Et_3N + H^+ \overset{K'_2}{\leftrightarrow} [Et_3NH]^+$

$FcB(OH)_2 + HOH + Et_3N \overset{K'_3}{\leftrightarrow} Fc\bar{B}(OH)_3 + [Et_3NH]^+$

$W = k\,[Fc\bar{B}(OH)_3][H_2O_2]$

$W_{0,1} = k_1 K_3[FcB(OH)_2][OH^-][H_2O_2]$ $W_{0,2} = k_2\sqrt{K'_3[FcB(OH)_2][Et_3N]}\,[H_2O_2]$

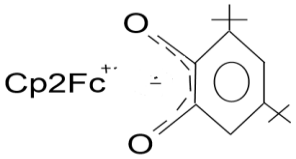
Реакционная способность орто- и пара-хинонов в реакции с ферроценом и его производными

Геворгян В.А., Галкина М.С., Арсеньев М.В., Фомин В.М.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail:niih325@bk.ru

Известно роль хинонов в природе, где они играют важную роль как переносчики электронов в дыхательных и фотосинтетических цепях биологических систем.

Целью настоящей работы явилось изучение особенностей окисления ферроцена (соединение I), 1,1’диэтилферроцена (II) и декаметилферроцена(III) орто- и пара- хинонами в различных растворителях. Установлено, что пара-хинон (пх I) и его производные - 3,5-дитретбутилпара-хинон (пх II) и нафтохинон-1,4 (пх II) способны окислять соединения I-III лишь в присутствии

кислот Бренстеда - CF_3COOH или $HClO_4$. Скорость реакции зависит как от природы хинона, так и от природы растворителя. Зависимость скорости реакции от природы хинона выражается рядом: пх I > пх II > пх III, что обусловлено уменьшением стандартного редокс потенциала пара-хинона в этом же ряду, при введении в него электронодонорных заместителей, какими являются третбутилная группа и ароматическое кольцо. Влияние природы растворителя на скорость реакции соответствует ряду: диоксан < этанол < ацетонитрил-этанол(1:1) < ацетонитрил-вода(1:1) < ацетонитрил, который отражает влияние неспецифической и специфической сольватации на реакционную способность хинонов. Влияние специфической сольватации, проявляющееся в гидроксилсодержащих растворителях и связанное с образованием водородных комплексов хинон-ROH (R- этил или H) приводит к снижению реакционной способности хинонов, которое особенно заметно в реакциях с участием (пх II) и (пх III). Реакционная способность 3,5-дитретбутилорто-хинона по отношению к соединениям I и II в присутствии хлорной кислоты ниже, чем пара-хинона в этих же условиях, что, вероятнее всего, обусловлено влиянием стерических причин. В то же время в отсутствии кислоты в отличие от пара-хинона 3,5-дитретбутилорто-хинон способен окислять декаметилферроцен в ацетонитриле с образованием соответствующего катиона ферроцения. Не исключено, что при этом имеет место образование семихинолятного комплекса состава



При использовании смешанного растворителя ацетонитрил-вода (5:1) окисления декаметилферроцена не наблюдается. Обсуждается механизм взаимодействия ферроценов с хинонами.

Физико-химические свойства метилпреднизолон ацепоната

Гусарова Е.В., Шипилова А.С.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: gusarova_ev@bk.ru

Метилпреднизолон ацепонат ($C_{27}H_{36}O_7$) относится к ряду глюкокортикостероидных гормонов и оказывает противовоспалительное и противоаллергическое действие, в связи с чем он нашел широкое применение в медицине и фармацевтической промышленности.

Для определения термодинамических функций исследуемого соединения использовали калориметрию сгорания и вакуумную адиабатическую калориметрию (БКТ-3.0). Для расчета абсолютной энтропии и энтропии

образования метилпреднизолон ацепоната изучена температурная зависимость теплоемкости в интервале температур 7–346К (рис. 1).

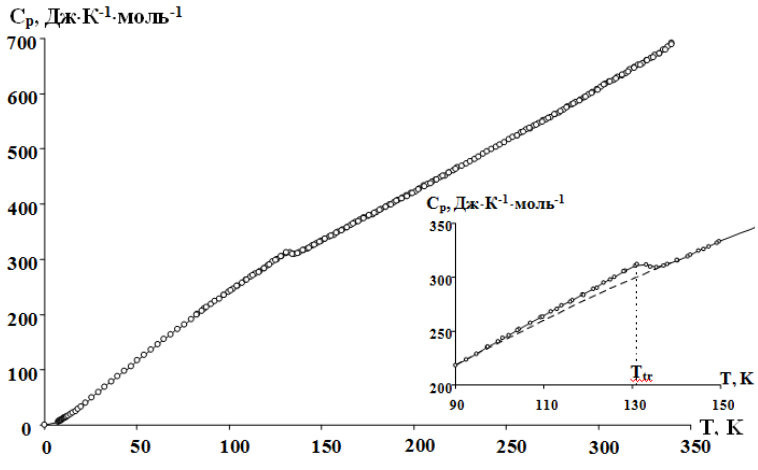


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости метилпреднизолон ацепоната

Теплоемкость в интервалах температур 7-102К и 140-346К монотонно и практически линейно увеличивается с ростом температуры, а в интервале 102-140К наблюдается изгиб на кривой теплоемкости. Фазовый переход при T_{tr} = 131К обусловлен разупорядочением метильных групп атомов С27А и С27В в структуре метилпреднизолон ацепоната.

С помощью калориметрии сгорания получена энтальпия сгорания исследуемого вещества. По полученным значениям рассчитали энтальпию образования и функцию Гиббса образования данного БАВ. Таким образом, получен полный набор термодинамических функций метилпреднизолон ацепоната, представленный в ранее опубликованной работе [1].

Методом рентгеноструктурного анализа расшифровали структуру данного соединения до и после фазового перехода. С помощью низкотемпературной рентгенографии проведено исследование теплового расширения исследуемого БАВ в интервале температур 90-325К. В программном комплексе DTC рассчитали коэффициенты теплового расширения. На основании полученных данных построили 2D и 3D фигуры коэффициентов теплового расширения при различных температурах.

Список литературы

[1] A.V. Knyazev, V.N. Emel'yanenko, N.N. Smirnova, O.V. Stepanova, A.S. Shipilova, A.V. Markin, Ya.S. Samosudova, E.V. Gusarova, S.S. Knyazeva, S.P. Verevkin// JCT (2016) 103:244-248.

Влияние ассоциативных равновесий на энтропию смеси твердых тел

Давыдов А.Г.[1], Ткачев Н.К.[2]
[1]*Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*
[2]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия, E-mail: a1ex_davydov@mail.ru*

В наших предыдущих работах были рассмотрены несколько различных задач о димеризационном равновесии, в которых молекулярные постоянные считаются заданными, а все взаимодействия включаются в коэффициенты активности участников реакции. Цель настоящей работы – проанализировать

особенности димеризационного равновесия бинарного жидкого раствора при учете образования только гетероядерных димерных молекул типа AB, взаимодействие которых с одиночными атомами и между собой описывается моделью твердых сфер различающихся диаметров. Но при этом учитывается более реальная форма димера, путем введения в свободную энергию эффективных коэффициента упаковки и фактора формы смеси.

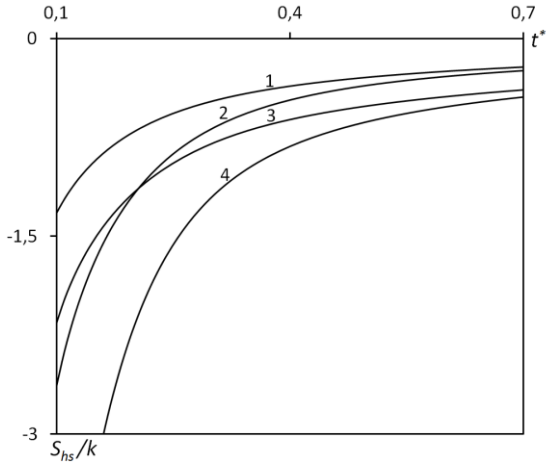


Рис. 1. Температурные зависимости твердосферного вклада в энтропию:
1 – при $\lambda=1.2$, $\delta=0$; 2 – при $\lambda=1.9$, $\delta=0$; 3 – при $\lambda=1.9$, $\delta=0.7$; 4 – при $\lambda=2.6$, $\delta=0.7$.

На рис. 1 представлены результаты расчетов избыточной энтропии в зависимости от приведенной температуры. Показано, что зависимости твердосферного вклада в энтропию димеризующейся смеси всегда отрицательны и описывают более выраженное упорядочение при большем различии в диаметрах.

Также в работе проанализировано поведение упаковочных коэффициентов в зависимости от величины различий в размерах димеризующихся частиц и степени их слияния в молекуле. Показано, что возможны и положительные, и отрицательные отклонения от идеального случая, при этом положительные отклонения имеют более выраженный характер в соответствии с предсказаниями аналитической модели ван-дер-ваальсовского типа.

Фазовые равновесия в трёхкомпонентной системе CsF-$CsBr$-Cs_2CrO_4

Дёмина М.А.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
E-mail: masha.demina2010@yandex.ru

Интерес к исследованию диаграмм состояния значительно возрос в связи с широко развернувшимися работами по изысканию новых металлических, полупроводниковых, сверхпроводящих и других специальных материалов, обеспечивающих потребности техники и технологии. Между тем многие диаграммы плавкости солей остаются неизученными. Для исследования

выбрана система CsF-CsBr-Cs_2CrO_4, составы на основе которой могут быть перспективны в качестве электролитов для химических источников тока.

Исследование системы проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) с использованием в качестве датчика температуры комбинированной Pt-Pt/Rh термопары. Для оптимизации экспериментальных исследований, в соответствии с правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ), в поле бромида цезия выбран политермический разрез A[76 % CsBr + 24 % CsF]-B[76 % CsBr + 24 % Cs_2CrO_4], пересекающий два симплекса системы CsBr-Cs_3FCrO_4-Cs_2CrO_4 и CsBr-Cs_3FCrO_4-CsF (рис. 1). В результате последовательного изучения ряда политермических сечений (A-B, CsBr-$\overline{E}$-E, CsBr-$\overline{P}$-P) определены составы и температуры плавления двух нонвариантных точек системы: E 445°C (50% CsBr, 44% CsF, 6% Cs_2CrO_4) и P 448°C (44% CsBr, 44% CsF, 12% Cs_2CrO_4).

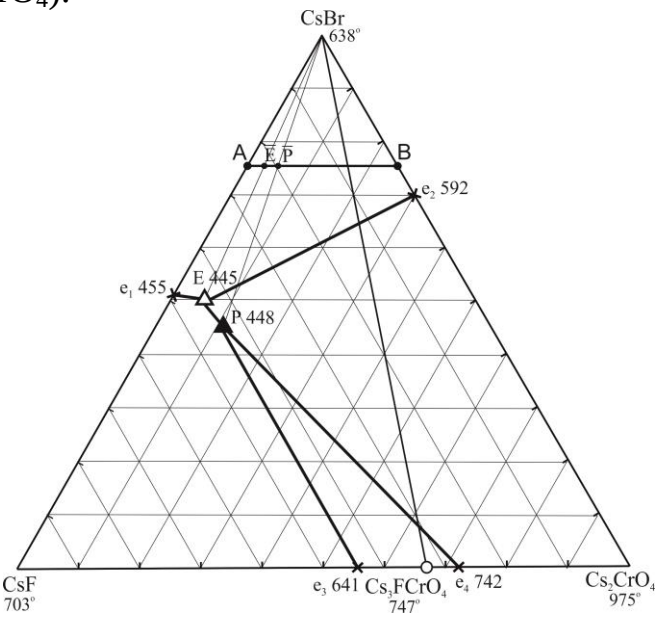


Рис. 1. Проекция фазового комплекса на треугольник составов системы CsF-CsBr-Cs_2CrO_4.

Особенности функционирования палладиевых каталитических систем в реакции аллилирования норборнадиена

Дураков С.А., Марцинкевич Е.М., Дегтярева Л.Ю., Флид В.Р.
Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий, Москва, Россия. E-mail: s.a.durakov@mail.ru

Каталитические процессы с участием норборнадиена (НБД) открывают исключительные возможности для синтеза широкого круга труднодоступных полициклических углеводородов. На примере реакции аллилирования НБД аллиловыми эфирами карбоновых кислот показана возможность управления скоростью и селективностью различного уровня. Разработаны уникальные

стратегии получения карбоциклических структур, содержащих метиленовые, винильные, аллильные и метиленциклобутановые фрагменты [1].

Аллилирование НБД аллилформиатом в присутствии Pd – катализаторов отличается от реакций с другими аллиловыми эфирами по характеру присоединения аллильного фрагмента [2]. Кроме продуктов одинарного и двойного аллилирования НБД обнаружены соединения гидроаллилирования, а также продукты гидрирования и гидроформилирования [3].

Спектральными методами подробно исследованы пути формирования палладиевых катализаторов, установлены кинетические закономерности, предложены непротиворечивые механизмы [4]. Установлены факторы, влияющие на направления реакций и позволяющие количественно получать индивидуальные стереоизомеры.

Синтезирована серия новых ненасыщенных соединений, обладающих набором двойных связей с различной реакционной способностью. Выявлены факторы, влияющие на направления реакций и позволяющие количественно получать индивидуальные стереоизомеры. Селективность и количество каталитических циклов зависят от лигандного окружения металла. Введением стабилизирующих лигандов удается увеличить число оборотов катализатора с 1,5-2 тысяч до 9-10 тысяч, а также ускорить процесс в 3-4 раза.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17-03-00463).

Список литературы

[1] Евстигнеева Е. М., Манулик О. С., Флид В. Р. // Кинетика и катализ, 2004, № 45, С. 188.

[2] Евстигнеева Е. М., Флид В. Р. // Известия АН, сер. хим., 2008, № 4, С. 823.

[3] Флид В.Р., Дураков С.А., Морозова Т.А. // Известия АН, сер. хим. 2016, № 11, С. 2639.

[4] Шамсиев Р.С., Дробышев А.В., Флид В.Р. // Журнал органической химии. 2013, № 3, С. 358.

Исследование трехкомпонентной взаимной системы Li,Rb||Cl,CrO_4

Пронина А.С., Николькин В.Д., Егорова Е.М.

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

E-mail: dvoryanova_kat@mail.ru

Многокомпонентные системы на основе галогенидов и хроматов s^1-элементов широко используются в качестве теплоаккумулирующих материалов, а также расплавляемых электролитов для химических источников тока (ХИТ) [1]. Подбор необходимых свойств, которыми должны обладать материалы функционального назначения, невозможен без подробного изучения Т-х диаграмм систем. Экспериментальные исследования проводили методом дифференциального термического анализа.

На рис. 1 представлена проекция ликвидуса на квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы Li,Rb||Cl,CrO_4.

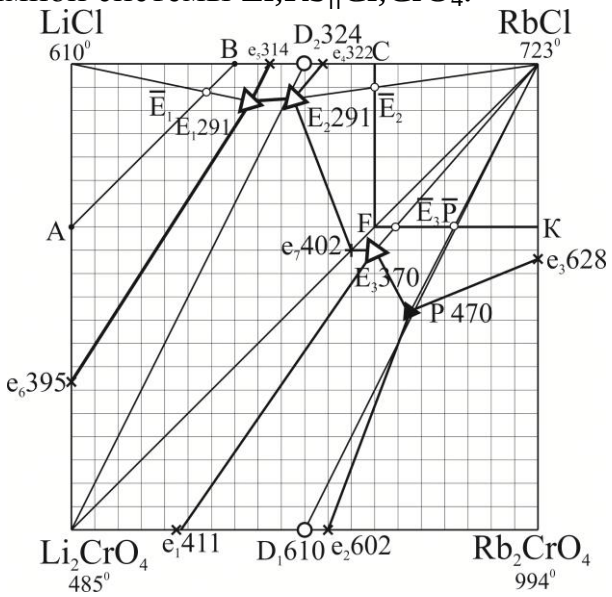


Рис. 1. Проекция ликвидуса на квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы Li,Rb||Cl,CrO_4.

Исследованием политермических разрезов AB, расположенного в поле кристаллизации хлорида лития, CF и FK, расположенных в поле кристаллизации хлорида рубидия, определены температуры плавления и направления на три эвтектических и одну перитектическую точки. Дальнейшим изучением нонвариантных разрезов, выходящих из вершин соответствующих компонентов, определено содержание солей в сплавах составов, отвечающих точкам нонвариантных равновесий: $E_1$291, $E_2$291, $E_3$370, P470.

Список литературы

[1] Гаркушин И.К. и др.// Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60. № 3. С. 374-391.

Кристаллическая структура сложных оксидов, образующихся в системах Nd-Me-Co-O (Me = Ca, Sr)

Ефимова Т.Г., Урусова А.С., Аксенова Т.В., Черепанов В.А.
Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

Настоящая работа посвящена изучению фазовых равновесий и кристаллической структуры сложных оксидов, образующихся в квазитройных системах Nd-Me-Co-O (Me = Ca, Sr).

Изучение фазовых равновесий проводили при 1373 K на воздухе. Для этого по глицерин-нитратной технологии было приготовлено 47 образцов для системы Nd-Sr-Co-O и 21 образец для системы Nd-Ca-Co-O с различным

соотношением по металлическим компонентам. По результатам РФА установлено, что в системе с Me = Sr образуются три типа твердых растворов: $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$, $Nd_{2-y}Sr_yCoO_{4-\delta}$ и $Nd_{2-z}Sr_zO_3$, а в системе с Me = Ca образуются два типа твердых растворов: $Nd_{2-k}Ca_kCoO_{4-\delta}$ и $Nd_{2-l}Ca_lO_3$.

Однофазные оксиды $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ были получены в интервале составов $0.0 \le x \le 0.15$ и $0.6 \le x \le 0.95$. Кристаллическая структура твердых растворов $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ с $0.0 \le x \le 0.15$, подобно $NdCoO_{3-\delta}$, была описана в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. *Pbnm*). Дифрактограммы кобальтитов $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ с $0.6 \le x \le 0.95$ были проиндексированы в рамках тетрагональной ячейки (пр. гр. *P4/mmm*). Внутри областей гомогенности наблюдается монотонное увеличение параметров и объема элементарных ячеек, что связано с размерным эффектом: r_{Nd}^{3+}=1.27 Å и r_{Sr}^{2+}=1.44 Å.

Твердые растворы $Nd_{2-y}Sr_yCoO_{4-\delta}$ при 1373 К на воздухе образуются в интервале составов $0.6 \le y \le 1.1$ и кристаллизуются в тетрагональной симметрии (пр. гр. *I4/mmm*), а при замещении неодима на кальций однофазные оксиды образуются в интервале составов $0.7 \le k \le 1.0$. Введение стронция в подрешетку неодима повышает среднюю степень окисления кобальта или кальция в твердых растворах $Nd_{2-y}Sr_yCoO_{4-\delta}$ и $Nd_{2-k}Ca_kCoO_{4-\delta}$, тем самым, стабилизируя фазу со структурой типа K_2NiF_4. Внутри области гомогенности параметр ячейки *c* монотонно растет с увеличением содержания щелочноземельного элемента, а параметр *a* незначительно уменьшается. В целом замещение неодима на стронций или кальций приводит к увеличению объема элементарной ячейки оксидов $Nd_{2-y}Sr_yCoO_{4-\delta}$ и $Nd_{2-k}Ca_kCoO_{4-\delta}$, что связано с размерным эффектом.

По результатам РФА установлено, что граница области гомогенности оксидов $Nd_{2-z}Sr_zO_3$ лежит в интервале составов с $0.0 \le y \le 0.15$, а однофазные сложные оксиды $Nd_{2-l}Ca_lO_3$ образуются в интервале составов $0.0 \le l \le 0.1$. Подобно крайнему члену ряда, твердые растворы $Nd_{2-z}Sr_zO_3$ и $Nd_{2-l}Ca_lO_3$ имеют гексагональную структуру и кристаллизуются в пространственной группе *P-3m1*.

Перспективные гетерогенизированные катализаторы на основе комплексов палладия и никеля в реакциях с участием норборнадиена

Жихарев Л.А., Дураков С.А., Флид В.Р.
Московский технологический университет,
Институт тонких химических технологий, Москва, Россия
E-mail: zh.leviin.a@mail.ru

Норборнадиен (НБД) является важным сырьём в производстве топлив, полимеров, лекарств и всевозможных химических средств [1]. Наиболее перспективными реакциями с его участием являются аллилирование и димеризация, позволяющее получать широкий спектр структурных производных НБД [2]. При использовании Pd-содержащих комплексов в

раекции аллилирования НБД помимо традиционных продуктов аллилирования обнаружены соединения гидроаллилирования, гидрирования и гидроформилирования [3].

Весьма заманчивой для реакций с участием НБД является перспектива создания гетерогенизированных систем вышеупомянутых комплексов, поскольку их использование существенно упрощает процесс очистки продуктов, а так же позволяет многократно использовать катализатор без необходимости применения сложных систем его отделения и регенерации.

При создании катализаторов применялись высокопористые подложки: Сибунит, Al_2O_3, SiO_2 и активированный уголь. Закрепление металлокомплексов на поверхности носителя и строение образующихся катализаторов было подтверждено различными спектральными методами.

Полученные каталитические системы были использованы в реакциях аллилирования и димеризации НБД. Хорошую активность в димеризации НБД показали гетерогенизированные системы на основе бис (η^3-аллил) никеля и ацетата палладия в реакции аллилировании НБД. Наиболее стабильны и эффективны катализаторы привитые на Al_2O_3 и SiO_2.

Синтезирована серия привитых металлокомплексных катализаторов на основе палладия и никеля для реакций с участием НБД. Спектральными методами установлено строение образующихся комплексов. Полученные системы характеризуются высокой удельной активностью, селективностью и продолжительностью работы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17-03-00463).

Список литературы

[1] Смагин В.М., Иоффе А.Э., Григорьев А.А. и др. // Химическая промышленность, 1983, №4, С. 198

[2] Флид В.Р., Евстигнеева Е.М., Ткаченко О.Ю., Шамсиев Р.С. // Журнал Российского химического обществава им. Д. И. Менделеева, 2006, № 4, С. 50.

[3]. Флид В.Р., Дураков С.А., Морозова Т.А. // Известия АН, сер. хим. 2016, № 11, С. 2639.

Заторможенное вращение амидной группы никотинамида вокруг связи C-N в различных растворителях по данным ^{1}H ЯМР

Завалишин М.Н.[1], Гамов Г.А.[1], Шарнин В.А.[1,2]

[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

[2]*Институт химии растворов им. Г.А Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*

E-mail: zavalishin00@list.ru

В настоящей работе методом ^{1}H ЯМР-спектроскопии исследовано влияние природы растворителя (дейтерированный хлороформ, вода, ДМСО и смеси вода-ДМСО различного состава) на величину вращательного барьера в амидной группе одного из важнейших биологически активных соединений –

никотинамида (витамина B_3). Зависимость положения резонансов атомов водорода $N\underline{H}_2$-группы в спектре от температуры (см. пример на рис. 1) дает возможность определить изменение энергии Гиббса активации процесса вращения:

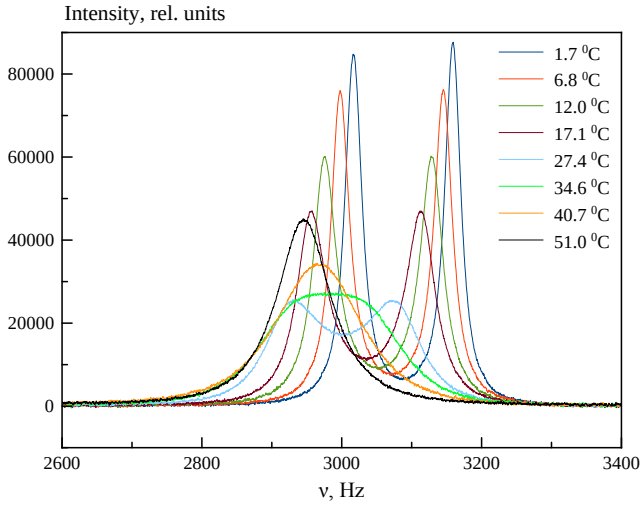


Рис. 1. Сигналы амидных протонов в ЯМР-спектре никотинамида (растворитель $CDCl_3$) при различных температурах.

Результаты ЯМР-исследования показывают слабую зависимость величины $\Delta^{\ddagger}G$ от природы и состава растворителя. Проведенное квантовохимическое моделирование процесса внутримолекулярного вращения показывает хорошую сходимость расчетных величин вращательного барьера с экспериментальными.
Работа выполнена в НИИ термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (договор № 16-33-60017) и гранта Президента РФ (14.Z56.16.5118-МК).

Парамагнитные комплексы никеля в каталитических реакциях с участием норборнадиена

Замалютин В.В., Безденежных В.А., Дураков С.А., Флид В.Р.
Московский технологический университет (МИТХТ),
Москва, Россия
E-mail: zamalyutin@mail.ru

Парамагнитные комплексы никеля являются ключевыми интермедиатами важных каталитических реакций формирования связи углерод-углерод, в частности реакций кросс-сочетания. В настоящее время наблюдается тенденция к росту интереса исследователей к этой проблеме, поскольку выясняется роль частиц **Ni(I)** в каталитических процессах, протекающих как в живых организмах, так и в препаративном органическом синтезе **[1-3]**.

Выделены и полностью охарактеризованы основные интермедиаты **Ni(I)**, **Ni(II)**, **Ni(III)**, участвующие в каталитическом цикле кросс-сочетания арилгалогенидов с реактивами Гриньяра в присутствии бис(амидо)никеля(II) **[2].** При взаимодействии гомолигандных аллильных комплексов никеля **Ni(η^3-all)$_2$** с норборнадиеном **(NBD)** в отсутствие традиционных стабилизирующих *P*-содержащих лигандов методом **ЭПР** зафиксирован парамагнитный комплекс **Ni(I)**. Основные стадии циклодимеризации **NBD** нашли экспериментальное и теоретическое обоснование методом **DFT/PBE**. **[4]**. Для выяснения роли парамагнитных частиц **Ni(I)** в каталитической реакции аллилирования **NBD** в качестве стабилизирующей добавки предполагается использовать тридентатный *N*-содержащий лиганд – терпиридин **(terpy)**, комплекс которого с **Ni(I)** обладает каталитической активностью в реакциях формирования связи **C-C** с известными ключевыми стадиями **[5]**.

Полученные данные, по-видимому, свидетельствуют о ключевой роли частиц **Ni (I)** и **Ni (III)** в заключительной окислительно-восстановительной реакции, регенерирующей катализатор.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-03-00419).

Список литературы

[1] Bender G., Stich T.A., Yan L., Britt R.D., Cramer S.P., Ragsdale S.W. // Biochemistry. 2010. V. 49. P. 7516 – 7523.
[2] Guard L.M., Beromi M.M., Brudvig G.W., Hazari N., Vinyard D.J. // Angew. Chem. 2015. V. 127. P. 1 – 6.
[3] Lipschutz M., Tilley T. D. // Angew. Chem. 2014. V. 126. P. 1 – 6.
[4] Шамсиев Р.С., Дробышев А.В., Флид В.Р. // Журнал органической химии. 2013. №3. С. 358 – 362.
[5] Anderson T.J., Jones G.D., Vicic D.A. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 8100 – 8101.

Катодные материалы на основе феррита стронция, допированного самарием

Зубаткина Л.В., Волкова Н.Е., Черепанов В.А.
Уральский федеральный институт им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: lada.zubatkina@yandex.ru

В последнее десятилетие большое количество исследований посвящено поиску и определению свойств перспективных катодных материалов для создания твердооксидных топливных элементов. Поэтому целью работы определение возможности использования $SrFeO_{3-\delta}$, допированного самарием, в качестве катодов.

Синтез образцов проводили по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Определение параметров элементарных ячеек

осуществляли с использование программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008». Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале 25 – 1100°С) на воздухе. Измерения относительного увеличения размера образцов с ростом температуры проводили в температурном интервале 25 – 1100°С при $P_{O_2} = 0.21$ атм. Электропроводность изучаемых образцов определяли 4-х контактным способом.

Абсолютное значение кислородного дефицита определяли методами прямого восстановления образцов в токе водорода и окислительно-восстановительного титрования. Показано, что величина кислородной нестехиометрии δ уменьшается с увеличением содержания самария в $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$. Соединение $Sr_{1.2}Sm_{0.8}FeO_4$ является строго стехиометричным по кислороду во всем исследованном интервале температур. Величина кислородной нестехиометрии δ для образца состава $Sm_{1.8}Sr_{1.2}Fe_2O_{7-\delta}$ составляет 0.04. Показано, что с увеличением концентрации допанта в $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ значение КТР незначительно уменьшается.

Исследована химическая совместимость сложных оксидов $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ (x=0-0.5) и $Sr_{2-y}Sm_yFeO_{4\pm\delta}$ (y=0.8) с материалом электролита топливного элемента в температурном интервале 800-1100°С. Показано, что твердые растворы указанных составов нельзя использовать в качестве электродов топливных элементов, где электролитом является стабилизированный оксид циркония. Если в качестве электролита выступает стабилизированный оксид церия $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$, то использование электродов из данных материалов возможно при температурах, не превышающих 1100°С.

В результате проделанной работы можно сделать вывод, что соединения на основе феррита стронция, допированного самарием, возможно использовать в качестве катодных материалов.

Влияние температуры на гидрогенизацию соединений, содержащих несколько реакционных групп, на примере 4-нитро-2’-гидрокси-5’-метилазобензола на скелетном никеле

Калашникова В.А., Хоанг Ань, Филиппов Д.В., Немцева М.П.
ФГБОУ ВО "Ивановский государственный химико-технологический университет", Иваново, Россия
E-mail: Tsukiko_Sudzuki@mail.ru

В работе изучена гидрогенизация 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (НАБ) на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола при различных температурах. Эксперимент проводился при постоянном давлении водорода и температурах 288 К и 303 К в термостатируемом реакторе с интенсивным перемешиванием жидкой фазы и непрерывной подачей водорода. Условия

проведения гидрогенизации исключали влияние внешнего массопереноса на скорость реакции. Наблюдаемые скорости реакции рассчитывали по данным волюмометрических измерений. Контроль за составом гидрогенизата в ходе реакции осуществлялся хроматографически и спектрофотометрически.

В результате работы получены кинетические кривые, иллюстрирующие изменение концентраций исходного соединения и промежуточных продуктов реакции во времени. По данным волюмометрических измерений рассчитаны наблюдаемые скорости поглощения водорода. Установлено, что в ходе реакции водород преимущественно присоединяется по азогруппе.

Сопоставление образующихся количеств НА и 2-амино-4-крезола (ПК) позволяет предполагать, что в начальной стадии реакции происходит восстановление азогруппы с большей скоростью, чем восстановление нитрогруппы в исходном НАБ. Достаточно низкие концентрации образующегося 2-амино-2’-гидрокси-5’-метилазобензола (ААБ) подтверждают вывод о том, что скорости восстановления азогруппы при его образованиивыше скоростей гидрогенизации азогруппы в НАБ.По завершении реакции количество поглощенного в реакции водорода отвечает полному превращению НАБ в ПК и 1,4-фенилендиамин (ФДА). Изменение концентраций всех продуктов реакции имеет хорошее согласование с данными тонкослойной хроматографии. Разделение компонентов реакционной смеси проводили на пластинках «Sorbfill», в качестве элюента использовали смесь «толуол : ацетон» в объемном соотношении 8 : 2. Значения R_f для всех соединений, зафиксированных в реакционной смеси приведены в таблице.

Соединение	НАБ	ААБ	ПК	НА	ФДА
R_f	0,94	0,64	0,49	0,32	0,08

Гидрогенизация 4-нитро-2’-гидрокси-5’-метилазобензола на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола

Калашникова В.А., Хоанг Ань, Филиппов Д.В., Лефедова О.В.
ФГБОУ ВО "Ивановский государственный химико-технологический университет", Иваново, Россия
E-mail: Tsukiko_Sudzuki@mail.ru

Жидкофазная гидрогенизация замещенных нитро-, азо- и нитроазосоединений является сложным и многостадийным процессом, причем последовательность превращений в ходе реакции обусловлена стадийным превращением реакционноспособных групп. Для корректной интерпретации получаемых результатов необходимо выяснить характер и особенности отдельных стадий превращений и механизма процесса в целом.

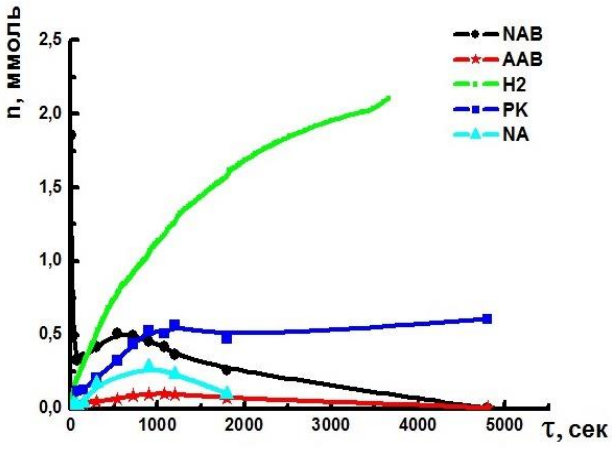


Рис. 1. Кинетические кривые гидрогенизации НАБ на скелетном никеле

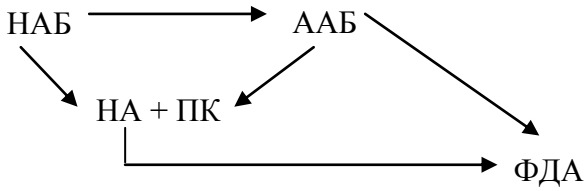


Рис. 2. Общая схема превращений НАБ на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола

Проведено исследование гидрогенизация 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (НАБ) на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола (x_2=0.68) при температурах 288 К и 303 К.

Кинетические кривые, иллюстрирующие изменения количеств моль исходного соединения и образующихся продуктов реакции при 288 К, приведены на рис. 1.

Общее количество водорода, поглощенное в ходе реакции, отвечало стехиометрии реакции и полному превращению НАБ в 1,4-фенилендиамин (ФДА) и 2-амино-4-крезол (ПК). Изменения количеств 4-нитроанилина (НА) и 4-амино-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (ААБ) во времени характеризовались наличием максимума. Характерно, что содержание ААБ в гидрогенизате было достаточно низким. Это косвенно указывает на то, скорости превращения азогруппы в ААБ выше, чем скорости восстановления нитрогруппы в НАБ. Образование НА и ПК происходило одновременно и без индукционного периода, что отвечает параллельной схеме превращений азогруппы в НАБ. Можно полагать, что НАБ и образующийся НА могут конкурировать за активные центры поверхности катализатора. Полученные результаты позволили предложить общую схему превращений НАБ – рис. 2.

Влияние растворителя и давления водорода на гидрогенизацию 2-хлор-4-нитроанилина на нанесенных низкопроцентных платиновых и палладиевых катализаторах

Краснов А.И., Климушин Д.М., Шаронов Н.Ю., Филиппов Д.В.
ФГБОУ ВО "Ивановский государственный химико-технологический университет", Иваново, Россия
E-mail: sharonov@isuct.ru

Для изучения влияния растворителя и давления на кинетические закономерности гидрогенизации 2-хлор-4-нитроанилина (2Х4НА) была проведена серия опытов на низкопроцентных нанесенных платиновых и

палладиевых катализаторах при повышенных давлениях водорода в интервале 9÷12 атм при температуре 303К в 2-пропаноле и этилацетате.

В результате установлено, что характер зависимостей гидрогенизации 2Х4НА на 1% Pt/C в изученных растворителях идентичен, что свидетельствует о незначительном влиянии природы растворителя на особенности протекания процесса на данном катализаторе, а в скорости реакции определяющим является значение давления. Использование нанесенного 0.5 % катализатора Pt/C приводит к существенному росту скорости процесса – примерно в 10 раз. Вероятно, это может быть связано с увеличением дисперсности частиц активного металла.

С увеличением содержания активного металла в катализаторе с 0.8 до 1.2 % наблюдается увеличение скорости гидрогенизации 2Х4НА в среде 2-пропанола примерно в 4÷5 раз. Скорости процесса в этилацетате ниже, чем в 2-пропаноле, что можно объяснить расслоением жидкой фазы растворителя на водную и органическую части при образовании воды в поверхностном слое при гидрогенизации исходного нитросоединения. В области давлений водорода 9.5÷11 атм скорости гидрогенизации на палладиевом катализаторе выше, чем на платиновом приблизительно в 10 раз.

В целом, можно отметить, что нанесенные палладиевые катализаторы в среде этилацетата отличает значительно более высокая каталитическая активность по сравнению с платиновыми.

Сопоставление полученных кинетических зависимостей позволяет расположить по значениям наблюдаемой скорости реакции использованные в работе катализаторы в следующем порядке:

$$0.5\ \%\ Pt/C > 1.2\ \%\ Pd > 0.8\ \%\ Pd/C > 1.0\ \%\ Pt/C$$

Положение катализатора 0.5 % Pt/C в этом ряду на первой позиции можно объяснить большей дисперсностью металла в нанесенном катализаторе.

Физико-химические основы селективного получения 4-изопропил-орто-ксилола

Кондратьев О.И., Востриков С.В., Нестерова Т.Н., Мазурин О.А.
Самарский государственный технический университет,
Самара, Россия
E-mail: olkondor95@gmail.com

Ксиленолы находят широкое применение в синтезе материалов, обладающих комплексом ценных свойств (лакокрасочные материалы, термопласты, огнеустойчивые масла, лекарственные средства, малотоксичные пестициды, «умные» материалы, пластификаторы, ПАВы). Однако, в настоящее время эффективные методы синтеза ксиленолов отсутствуют. Поиск и разработка селективных и экономичных методов получения ксиленолов, базирующихся на использовании нефтехимического сырья, является

актуальной задачей. В рамках её решения Кошелем Г.Н. и др. [1] был предложен инновационный трёхстадийный метод получения 3,4–ксиленола, включающий следующие стадии: алкилирование о-ксилола и получение 4-изопропил-орто-ксилола (4-ИПОК), его окисление, разложение гидроперекиси 4-ИПОК с параллельным получением ацетона. Целью нашего исследования была начальная, ключевая стадия – алкилирование о-ксилола.

Было проведено исследование процессов алкилирования орто-ксилола пропиленом на макропористом сульфокатионите и изомеризации полученной реакционной массы на $AlCl_3$ в условиях термодинамического и кинетического контроля. Реакционная смесь приводилась в состояние равновесия в широком диапазоне температур, содержания реагентов и количества катализатора. Таким образом, её равновесный состав был изучен в серии экспериментов. В результате были определены константы равновесия реакций алкилирования и изомеризации, протекающих в системе, через которые были найдены энтальпийные эффекты реакции. Через их разницу, в параллельных реакциях изомеризации, были найдены значения орто-эффектов взаимодействия метильной и изопропильной группы при вариации их расположения, как заместителей. Полученные экспериментальные данные положены в основу сопоставительного анализа условий для селективного получения целевого 4-ИПОК и могут быть занесены в справочную литературу для дальнейшего их использования при прогнозировании термодинамических свойств веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания ФГБОУ ВПО «СамГТУ» (код проекта 1708).

Список литературы

[1] Frolov A.S., Kurganova E.A., Koshel G.N. Liquid-phase oxidation of isopropyl-meta-xylene to tertiary hydroperoxide // Russian Journal Of Applied Chemistry. 2014. Vol. 87. № 7. P. 895-898.

Коллоидно-химические свойства и агрегативная устойчивость гидрозолей алюмомагниевой шпинели

Кошевая Е.Д., Волкова А.В., Голикова Е.В., Ермакова Л.Э.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: *st017505@student.spbu.ru*

Электроповерхностные свойства (электрокинетический потенциал, заряд поверхности) частиц оксидных систем являются одной из фундаментальных, так называемых «паспортных», характеристик нанодисперсных материалов, которые во многом определяют поведение (агрегативную и седиментационную устойчивость) этих систем в различных жидких средах. Однако, в литературе

имеется весьма ограниченное количество данных о коллоидно - химических характеристиках сложных оксидов, и алюмомагниевой шпинели (АМШ), в частности. Поэтому их изучение является одной из актуальных задач современной химии. Кроме того, устойчивость золей играет ключевую роль в формировании структуры систем при жидкофазном (золь-гель, шликерное литье) синтезе керамических формованных материалов.

В связи с этим в данной работе проводилось определение поверхностного заряда частиц АМШ методом динамического потенциометрического титрования на фоне растворов NaCl различной концентрации (10^{-3} М – 1 М). Изучалось влияние концентрации фонового электролита (NaCl), pH (4 – 11), вида и концентрации противоиона (хлорид, нитрат, борат и цитрат-ионы) на агрегативную устойчивость гидрозолей $MgAl_2O_4$ с помощью методов фотометрии, седиментационных объемов и динамического рассеяния света и электрокинетические характеристики частиц шпинели методом лазерного доплеровского электрофореза. Таким образом был получен комплекс данных о положении точек нулевого заряда (ТНЗ) и изоэлектрических точек (ИЭТ), знака и величин поверхностного заряда и электрокинетического потенциала оксидных наночастиц в широкой области pH и концентраций фонового электролита. Также одним из направлений работы являлось теоретическое исследование устойчивости золей. В рамках расширенной теории ДЛФО проводился расчет энергии взаимодействия частиц для систем, изученных экспериментально, и сопоставление полученных данных с целью определения основных факторов стабилизации и условий получения агрегативно и седиментационно устойчивых водных золей АМШ.

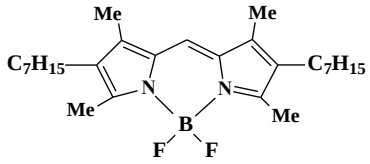
Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект 17-03- 01228.
Исследования проведены с использованием оборудования Ресурсных Центров СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», Междисциплинарного Ресурсного Центра по направлению «Нанотехнологии».

Фотоника новых люминесцентных BODIPY красителей с ациклическими и циклическими периферийными заместителями

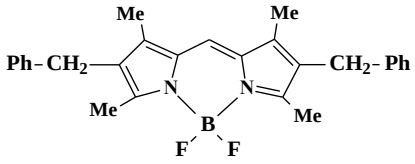
Критская А.Ю., Бумагина Н.А., Антина Е.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
E-mail: AYNikonova@mail.ru

Среди многообразия люминофоров особый интерес вызывают красители на основе координационных соединений бора(III) с дипиррометенами (BODIPY). Преимущества этих люминофоров – высокая чувствительность квантового выхода флуоресценции, длин волн поглощения и испускания к структурно-сольватационным эффектам, что позволяет подстраивать характеристики люминофора под конкретные практические задачи.

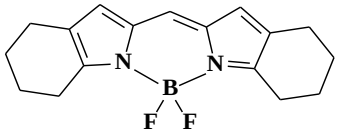
В докладе представлены результаты исследования влияния ациклического и циклического периферийного замещения в пиррольных кольцах дипиррометенатов бора(III) на их спектрально-люминесцентные, генерационные и фотохимические свойства в растворах:



1



2



3

Спектрально-флуоресцентные характеристики **1–3** соответствуют видимой области. Максимум ($\lambda_{max}^{погл}$) интенсивной $S_0 \rightarrow S_1$ полосы в ЭСП находится в диапазоне 526–549 нм (lgε = 4.82–4.98). BODIPY **1–3** характеризуются интенсивной (квантовый выход φ = 61–100%) флуоресценцией с $\lambda_{макс}^{фл}$ = 537–559 нм, спектры которой зеркально отражают спектры поглощения со Стоксовыми сдвигами от 6 до 12 нм.

Замена в 2,6-положениях пирролов ациклических алкильных (C_7H_{15}-) заместителей на бензильные (-CH_2-C_6H_5) группы приводит к незначительному синему сдвигу (на ~3 нм) λ_{max} в ЭСП и флуоресценции. Квантовый выход комплексов **1** и **2** примерно одинаков: в зависимости от полярности среды составляет 70–98%. «Замыкание» алкильных заместителей в циклогексильные кольца приводит к красному (до 14 нм) сдвигу λ_{max} в ЭСП и флуоресценции комплекса **3**, по сравнению с алкил-BODIPY **1**, сохраняя при этом высокий (до ~100%) квантовый выход флуоресценции.

По результатам совместных исследований с учеными Национального Исследовательского Томского государственного университета показано, что BODIPY **1–3** способны генерировать лазерное излучение. Максимальное значение КПД генерации дает комплекс **2**. В докладе также обсуждаются результаты исследования фотостабильности BODIPY **1–3**.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00611 мол_а.

Синтез и характеристики новых стронций-, висмут- и никель-замещенных манганитов лантана

Кружков Д.А., Каймиева О.С.
Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: dimaemk@yandex.ru

Перовскитоподобные соединения на основе $LaMnO_3$ являются перспективными электродными материалами. Допируя $LaMnO_3$ различными элементами, можно добиться улучшения электропроводящих характеристик, совместимости с материалом электролита, влиять на магнитные свойства материалов [1].

Целью данной работы является синтез, исследование структурных и магнитных характеристик соединений $La_{1-2x}Sr_xBi_xMn_{1-y}Ni_yO_{3\pm\delta}$.

Образцы $La_{1-2x}Sr_xBi_xMn_{1-y}Ni_yO_{3\pm\delta}$ (x=0.1-0.2, y=0.0-0.4), (x=0.05, y=0.0-1.0) получены твердофазным методом. Синтез проводили постадийно в интервале температур 600-1200 °C. Аттестация полученных порошкообразных образцов проведена с помощью РФА. Образцы (x=0.1-0.2, y=0.0-0.4) кристаллизуются в орторомбической (пр. гр. *Pnma*), либо ромбоэдрической (пр. гр. *R-3c*) структуре. Неоднофазные образцы состава (x=0.2, y=0.3-0.4) содержат небольшое количество NiO. Для образцов (x=0.05, y=0.0-1.0) происходит переход от $LaMnO_3$ орторомбической структуры (пр. гр. *Pnma*) к La_2NiO_4 тетрагональной структуры (пр. гр. *P42/ncm*) при концентрации Ni^{2+}, равной 0.5.

С помощью лазерной дифракции определено, что средний размер частиц порошков составляет 0.5-20 мкм. Методом атомно-абсорбционной спектроскопии уточнен количественный элементный состав соединений. По результатам ТГ/ДСК образцы термически стабильны, фазовых переходов не выявлено. Исследование магнитных характеристик показало, что при 298 К образцы являются парамагнетиками. При 2 К образцы демонстрируют ферромагнитное поведение.

Для всех однофазных образцов методом гидростатического взвешивания определена объемная пористость спеченных брикетов, равная 19-28%. С помощью сканирующей электронной микроскопии подтверждено формирование пористой керамики с гомогенным составом. Методом импедансной спектроскопии с использованием двухконтактной ячейки с платиновыми электродами исследована совместимость данного электродного материала с электролитами $La_{0.9}Bi_{0.1}Nb_{0.9}W_{0.1}O_3$ и $Bi_3Nb_{0.8}Er_{0.2}O_{6.8}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-33-00390.

Список литературы

[1] Grundy A. N., Chen M., Hallstedt B. et al. Assessment of the La-Mn-O System // J. Phys. Eq. Diff. 2005. V. 26, № 2. P. 131-151.

Влияние магнитных и электрических полей на ориентационное поведение лантаноидсодержащих жидких кристаллов

Крупин А.С., Гайфуллина Р.И., Князев А.А., Галяметдинов Ю.Г.
ФГБОУ ВПО «КНИТУ», г. Казань,ул., Россия
Email: x-u-m-u-k@mail.ru

Термотропные жидкие кристаллы (ЖК) нашли широкое применение в качестве анизотропной среды в различных приборах отображения и обработки информации. Введение в молекулу жидкого кристалла иона Ln(III) позволяет объединить ориентационное поведение жидкокристаллических мезофаз с высокой магнитной анизотропией и люминесцентными свойствами ряда ионов лантаноидов и подойти к созданию мультифункциональных материалов с необычными магнитными и оптическими свойствами.

В настоящей работе описаны полиморфные жидкокристаллические комплексы трис(β–дикетонатов) лантаноидов (III) с основанием Льюиса (рис.1), проявляющие смектический и нематический мезоморфизм. Проведено исследование ориентационных эффектов в лантаноидсодержащих жидких кристаллах под действием магнитных и электрических полей.

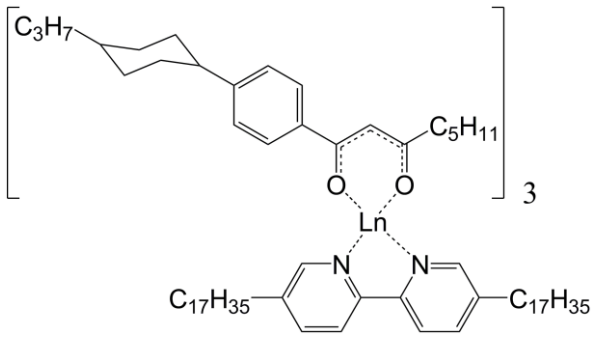


Рис. 1. Структурная формула лантанидосодержащих жидких кристаллов, где Ln = Eu, Tb, Gd, Dy, Yb

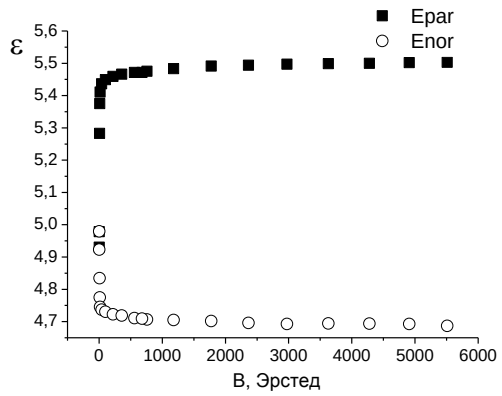


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости от величины магнитного поля для комплекса Tb

Исследованы магнитные свойства данных комплексов в зависимости от величины и взаимной ориентации магнитного и электрического полей и температуры (рис. 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №16-03-00443.

Адсорбционные и электрокинетические свойства пористых стекол марки 8В-НТ в водных растворах хлорида железа (III)

Кузнецова А.С., Волкова А.В., Ермакова Л.Э.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: anna.volkova@spbu.ru

В связи с нарастающей потребностью удаления промышленных сбросов и регенерации природных вод, в том числе их очистки от ионов тяжелых металлов, таких как, ионы железа, исследования адсорбции из растворов приобретают особое значение. В качестве адсорбентов были рассмотрены высококремнеземные пористые стекла (ПС). Интерес к ним обусловлен некоторыми специфическими свойствами, которые отличают ПС от других пористых силикатов, например, такими, как широкий диапазон размеров пор от 0.3 нм до 1000 нм и очень высокая реакционная способность поверхности [1]. Следует отметить, что понимание механизмов адсорбционных процессов на границе раздела твердое тело – жидкость и умение ими эффективно управлять основывается на информации о структурных и электроповерхностных свойствах адсорбентов [2]. Поэтому представляло интерес исследовать коллоидно-химическое поведение ПС на примере пористых стекол марки 8В-НТ (средний размер пор 1 нм и 9 нм) в растворах, содержащих специфически сорбирующийся многозарядный ион железа (III), в широком интервале pH и концентраций электролита ($FeCl_3$).

Установлено, что ионы железа (III) обладают высокой специфичностью к поверхности пористого стекла, что приводит к появлению положительной области дзета-потенциала и смещению изоэлектрической точки (ИЭТ) в щелочную область на 6 ед. pH от ее положения в растворе индифферентного электролита ($pH_{ИЭТ}(NaCl) = 0.5$). Найдено, что при постоянном значении pH = 2.9 ИЭТ находится при $C_{FeCl3} \sim 3\times10^{-7}$ М. Показано, что значения дзета-потенциала для частиц ПС в растворах $FeCl_3$ не зависят от размера поровых каналов. Экспериментальные данные процесса адсорбции ионов железа (III) проанализированы с помощью моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Установлено, что уравнение Лэнгмюра наилучшим образом описывает процесс сорбции на поверхности ПС 8В-НТ во всем интервале исследуемых концентраций, и величина предельной адсорбции ионов железа составляет 6.8×10^{-10} моль/см^2.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект 17-03-01011. Исследования проведены с использованием оборудования Ресурсного Центра СПбГУ «Методы анализа состава вещества», Междисциплинарного Ресурсного Центра по направлению «Нанотехнологии».

Список литературы

[1] Enke D., Janowski F., Schwieger W. // Microporous and Mesoporous Materials. 2003. V.60. P. 19–30.
[2] Волкова А.В., Ермакова Л.Э., Кашпурина Е.А., Пшенко О.А., Антропова Т.В. // Физика и химия стекла. 2016. Т.42. №3. С. 446 – 449.

Катализаторы на основе биметаллических полимерных нанокомпозитов для химических источников тока

Лебедева М.В., Яштулов Н.А.
Московский технологический университет, Москва, Россия,
E-mail: lebedevamv@mitht.ru

В настоящее время междисциплинарной научной проблемой современной физической химии, нанотехнологии и энергетики является формирование каталитически активных электродных материалов для конструирования химических источников энергии с высокими удельными характеристиками. Одним из актуальных направлений создания эффективных катализаторов представляется создание наноструктурированных твердых полимерных электролитов, модифицированных наночастицами различных металлов, в том числе, платиновой группы [1-3]. Одним из наиболее перспективных способов получения моно- и биметаллических наночастиц является метод синтеза в водно-органических растворах обращенных микроэмульсий, который позволяет получать наночастицы с контролируемыми параметрами [1].

В работе были синтезированы биметаллические наночастицы Pt-Pd при соотношениях металлов 1:1 и 1:5 методом химического восстановления в растворах обращенных микроэмульсий [1]. В качестве восстановителя использовали тетрагидроборат натрия $NaBH_4$. Для формирования микроэмульсии использовали анионный ПАВ – раствор бис(2-этилгексил)сульфосукцината натрия, АОТ («Sigma Aldrich», США). Коэффициент солюбилизации ω, равный мольному отношению воды/ПАВ, в работе изменяли от 1.5 до 5. Для создания металлополимерных нанокомпозитов использовали коммерческую мембрану типа «Нафион» («Sigma Aldrich», США) толщиной 0.127 мм. Для получения металлополимерных пленок образцы мембран Нафион помещали в кюветы с раствором наночастиц и подвергали ультразвуковому воздействию.

Исследование нанокомпозитов методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) позволило оценить размер наночастиц в составе полимерных пленок Нафион, который составил от 3 до 6 нм. Проведена оценка каталитической активности синтезированных электродных материалов в реакции окисления муравьиной кислоты. Обнаружено, что повышенная каталитическая активность характерна для нанокомпозитов с наночастицами Pt-Pd при соотношении металлов 1:5 и коэффициенте солюбилизации ω = 1.5.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 16-38-00862-мол_а).

Список литературы

[1] Лебедева М.В., Яштулов Н.А., Флид В.Р. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 6. С. 850-856.
[2] Sun X., Xu H., Zhu Q., Lu L., Zhao H. // Journal of Energy Chemistry. 2015. V. 24. № 3. P. 359-365.
[3] Rabis A., Paramaconi R., Schmidt T.J. // ACS Catal. 2012. V. 2. № 5. P. 864-890.

Наноструктурированные катализаторы на пористом кремнии с наночастицами платиновых металлов

Яштулов Н.А., Лебедева М.В., Пестов С.М.
Московский технологический университет, Москва, Россия,
E-mail: YashtulovNA@mail.ru

К настоящему времени одним из приоритетных направлений развития нанотехнологий является совершенствование физико-химических методов формирования наночастиц на поверхности функциональной матрицы-носителя. Возможность контроля формы, размеров, стабильности таких частиц позволяет использовать их для модифицирования поверхностей, например, матриц пористого кремния (ПК) с целью придания им новых функциональных свойств [1-3]. На основе каталитических композитов на основе ПК с моно- и биметаллическими наночастицами платиновых металлов конструируются мембранно-электродные блоки микромощных источников тока – низкотемпературные портативные топливные элементы [1,3].

В работе были синтезированы биметаллические наночастицы Pt-Pd при соотношениях металлов 1:1 и 1:5 методом химического восстановления в растворах обращенных микроэмульсий [1]. В качестве восстановителя использовали тетрагидроборат натрия $NaBH_4$. Для формирования микроэмульсии использовали неионогенный ПАВ – раствор Тритона Х-100 («Acros Organics», США). Коэффициент солюбилизации ω, равный мольному отношению воды/ПАВ, в работе изменяли от 1.5 до 5. Матрицы ПК с различной степенью пористости (П) (40-80%) получали анодным электрохимическим травлением кремниевых пластин p- и n- типа проводимости в водно-этанольных растворах HF.

По данным высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии было обнаружено, что использование неионогенного ПАВ типа Тритон Х-100 при синтезе способствует формированию наночастиц с ращмером от 9 до 2 нм и менее. Исследование нанокомпозитов методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) позволило оценить размер наночастиц в составе полимерных пленок Нафион, который составил от 3 до 6 нм. Исследования каталитической активности нанокомпозитов в реакции окисления муравьиной кислоты показали, что максимальной активностью обладают электродные материалы с наночастицами Pt-Pd (1:5) на ПК n-типа проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 15-03-05037-а).

Список литературы

[1] Яштулов Н.А., Патрикеев Л.Н., Зенченко В.О., Лебедева М.В., Зайцев Н.К., Флид В.Р. // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 9-10. С. 45-50.
[2] Ensafi A.A., Abarghoui M.M., Rezaei B. // Electrochimica Acta. 2016. V. 190. P. 199-207.
[3] Harraz F.A., Salem A.M., Mohamed B.A., Kandil A., Ibrahim I.A. // Applied Surface Science. 2013. V. 264. P. 391-398.

Исследование физико-химических характеристик сложного фосфата каркасной структуры $BaFeTi(PO_4)_3$

Лившиц Г.Д.[1], Маркин А.В.[2]
[1] *Школа юного исследователя Института прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

Важную роль в современных промышленности, технике, микроэлектронике играют керамические материалы. В связи с интенсивным развитием промышленных технологий в настоящее время учеными ведется синтез и исследование физико-химических свойств большого количества новых неорганических соединений. Сведения об их физико-химических характеристиках необходимы для оптимизации технологических процессов с участием данных веществ.

Настоящая работа выполнялась на кафедре физической химии химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского на высокоточном калориметрическом оборудовании, включающем адиабатический вакуумный калориметр с дискретным нагревом БКТ-3 (Россия) и дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 PhoenixNetzsch (Германия). Образец был синтезирован на кафедре химии твердого тела химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского. Его химический состав и однородность были подтверждены при помощи сканирующего электронного микроскопа. Поликристаллическая природа вещества была установлена методами рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии и уточнена методом Ритвельда.

В работе были проведены комплексное калориметрическое исследование сложного фосфата каркасной структуры $BaFeTi(PO_4)_3$, математическая обработка полученных результатов, расчет стандартных термодинамических функций: теплоемкость, энтальпия, энтропия и энергия Гиббса, а также физико-химический анализ полученных результатов. Были определены экспериментальные значения теплоемкости $BaFeTi(PO_4)_3$в интервале температур 6-650 К. Установлено, что в указанной области температур $BaFeTi(PO_4)_3$ и изученный ранее $Rb_2FeTi(PO_4)_3$ не проявляют фазовых превращений. Их теплоемкость плавно увеличивается с ростом температуры, выходит на насыщение и не имеет каких-либо особенностей, за исключением области сверхнизких ($T < 15$ К) температур. Отмечено, что теплоемкость обоих соединений в области $T< 20$ К не подчиняется предельному закону кубов Дебая. Аномальное поведение теплоемкостей изученных титанатов в области $T< 15$ К обусловлено, вероятно, вкладом магнитной составляющей теплоемкости.

Нами было проведено сравнение термодинамических свойств $BaFeTi(PO_4)_3$ и аналогичного соединения $Rb_2FeTi(PO_4)_3$, исследованного ранее. Был

установлен одинаковый характер изменения теплоёмкостей с ростом температуры и близкие значения термодинамических функций для сравниваемых объектов.

Список литературы

[1] *Asabina E.A., Pet'kov V.I., Gobechiya E.R., Kabalov Yu K., Pokholok K.V., Kurazhkovskaya V.S.* Synthesis and crystal structure of Phosphates $A_2FeTi(PO_4)_3$ (A = Na, Rb) // Russian Journal of Inorganic Chemistry, изд-во Maik Nauka/Interperiodica Publishing (Russian Federation), 2008, т. 53, № 1. С. 40 – 47.
[2] *Orlova A.I., Trubach I.G., Kurazhkovskaya V.S., Pertierra P., Salvado M.A., Garcia-Granda S., Khainakov S.A., Garcia J.R.* Synthesis, characterization, and structural study of $K_2FeZrP_3O_{12}$ with the langbeinite structure // Journal of Solid State Chemistry, изд-во Academic Press (United States), 2003, т. 173, № 2. С. 314 – 318.
[3] *Zemann A., Zemann J.* Die Kristallstruktur von Langbeinit $K_2Mg_2(SO_4)_3$ // ActaCryst. 1957, № 10. P. 409 – 413.

Калориметрическое исследование органических производных пятивалентной сурьмы ряда Ph_3SbX_2

Лякаев Д.В.[1], Маркин А.В.[1], Смирнова Н.Н.[1], Ларина В.Н.[1], Шарутин В.В.[2]
[1]*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Южноуральский национальный исследовательски государственный университет, Челябинск, Россия*

Металлорганические соединения сурьмы находят широкое применение в самых разнообразных областях практической деятельности: в качестве лекарственных препаратов, биоцидов, фунгицидов, антиоксидантов, добавок к маслам. Высокую эффективность сурьмаорганические соединения проявляют в качестве реагентов и катализаторов тонкого органического синтеза. Получение новых комплексов этого металла и исследование их физико-химических свойств представляют важную и актуальную задачу.

В данной работе впервые было проведено комплексное исследование стандартных термодинамических свойств дипропионата трифенилсурьмы, бензоата тетрафенилсурьмы и адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы. Методами адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии определена температурные зависимости теплоемкости $C_p(T)$ в интервале 5–480 K. В интервалах 375–408 K, 410−448 K и 414−446 K были выявлены плавления $Ph_3Sb(OC(O)C_2H_5)_2$, $Ph_4SbOC(O)Ph$ и $Ph_4Sb(O_2CC_{10}H_{15})$ соответственно и определены их стандартные термодинамические характеристики.

В этой работе также были рассчитаны стандартные термодинамические функции $C_p^o(T)$, $H^0(T)-H^0(0)$, $S^0(T)$ и $G^0(T)-H^0(0)$ для кристаллического и

жидкого состояний изученных соединений в области от $T \rightarrow 0$ до 480 K, а также определены стандартные энтропии образования при T = 298.15 K в кристаллическом состоянии.

Для низкотемпературной теплоемкости исследуемых соединений проведена мультифрактальная обработка, определена фрактальная размерность D в функции теплоемкости и установлена цепочечно–слоистая топология структуры изученных образцов. Полученные значения были сопоставлены с литературными данными для Ph_5Sb и соединений ряда Ph_3SbX_2.

Для $Ph_3Sb(OC(O)C_2H_5)_2$ и $Ph_4SbOC(O)Ph$ экспериментально определены энергии сгорания, по которым были рассчитаны стандартные энтальпии сгорания, энтальпии образования, энергии Гиббса образования веществ в кристаллическом состоянии при T = 298.15 K. Получены и проанализированы качественные и количественные зависимости изменения термохимических свойств соединений ряда Ph_3SbX_2 от природы заместителей X.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания в сфере научной деятельности Министерства образования и науки РФ.

Кристаллическая структура и физико-химические свойства сложнооксидных соединений, образующихся в системах Ln-Sr-Co-O (Ln = Sm, Gd)

Маклакова А.В., Волкова Н.Е.
Уральский Федеральный Университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: anastasia_maklakova@mail.ru

Физико-химические свойства оксидов, образующихся в системах Ln-Me-Me/-O (где Ln – лантанид, -Me – щелочноземельный металл, Me/ - 3-d металл) зависят от их кристаллической структуры, на формирование которой существенное влияние оказывает содержание кислорода. В связи с этим информация о методах получения, физико-химических свойствах и стабильности оксидов при варьировании химического состава на сегодняшний день является актуальной.

Поэтому целью настоящей работы явились определение фазовых равновесий в системах Ln-Sr-Co-O (Ln = Sm, Gd), а так же оптимизация условий синтеза, определение кристаллической структуры и физико-химических свойств соединений, образующихся в данных системах.

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при 1100°C на воздухе в течение 240 часов с промежуточными перетираниями и последующим медленным охлаждением на комнатную температуру. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Идентификацию фаз проводили при помощи картотеки

JCPDS и программного пакета «fpeak». Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программ «CelRef 4.0», уточнение полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

Согласно результатам РФА в системах Ln–Sr–Co–O (Ln = Sm, Gd).на воздухе установлено образование двух типов твердых растворов: $Sr_{1-x}Ln_xCoO_{3-\delta}$, $Sr_{2-y}Ln_yCoO_{4-\delta}$ (Ln = Sm, Gd). Установлено, что однофазные сложные оксиды $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ образуются при $0.1 \le x \le 0.4$ и $Sr_{2-y}Gd_yCoO_{4-\delta}$ - при $0.8 \le y \le 1.2$. Для твёрдых растворов $Sr_{1-x}Sm_xCoO_{3-\delta}$, $Sr_{2-y}Sm_yCoO_{4-\delta}$ область гомогенности лежит в следующем интервале составов: $0.05 \le x \le 0.50$ и $0.9 \le y \le 1.3$. Рентгенограммы всех однофазных оксидов удовлетворительно описываются в рамках тетрагональной ячейки пространственной группы *I4/mmm*.

Для всех однофазных оксидов были рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Показано, что при увеличении концентрации ионов Sm (Gd) наблюдается уменьшение параметров и объёма элементарной ячейки для сложных оксидов, что связано с размерными эффектами.

Для всех однофазных оксидов были рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Для образцов состава $Sr_{1-x}Sm_xCoO_{3-\delta}$ (x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) и $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ (x = 0.1, 0.2), построена зависимость содержания кислорода на воздухе от температуры.

Кинетика реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитрофенола на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола

Милонова М.В., Шаронов Н.Ю.
ФГБОУ ВО «ИГХТУ»,
Иваново, Россия
E-mail: milonova_mv@mail.ru

В настоящей работе проведены исследования кинетики реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитрофенола на скелетном никелевом катализаторе при атмосферном давлении водорода в бинарных растворителях 2-пропанол–вода различного состава. Скелетный никель получали из никель-алюминиевого сплава обработкой гидроксидом натрия. Реакцию гидрогенизации проводили в закрытой системе в нестационарных условиях, а при ее протекании фиксировали объем поглотившегося водорода к данному моменту времени. Температура опытов составляла 303 К, содержание спирта в смеси варьировали от 0.07 до 1.00 м.д.

На рис. 1. представлены примеры кинетических зависимостей реакции гидрогенизации 4-нитрофенола в водно-спиртовых растворах. Можно отметить, что вид полученных зависимостей однотипен, а их немонотонность свидетельствует о сложном механизме изучаемого процесса. Увеличение содержания 2-пропанола в растворителе практически не влияет на скорость

реакции, и лишь в растворителе с 0.68 м.д. спирта наблюдается повышение скорости в 1.5–1.8 раза при высоких концентрациях гидрируемого соединения. Такое влияние состава растворителя можно объяснить тем, что при таком соотношении компонентов образуются сольватные структуры определенного строения, способствующие изучаемому химическому взаимодействию.

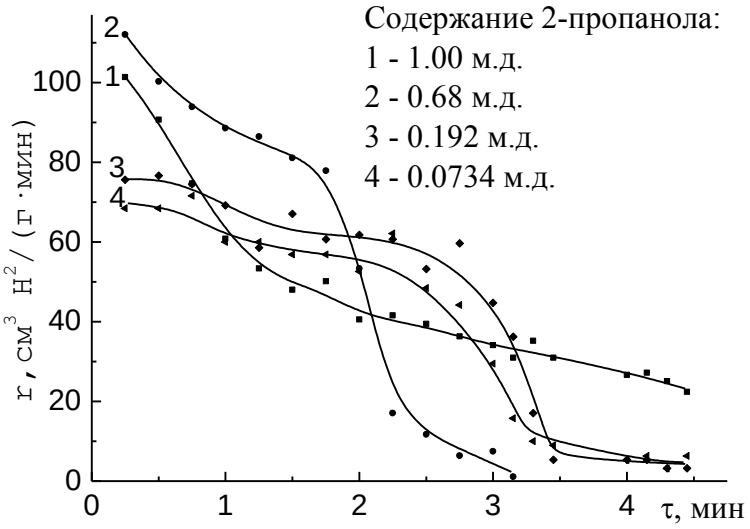


Рис. 1. Кинетические зависимости реакции гидрогенизации 4-нитрофенола на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола различных составов.

Надмолекулярные струкуры в системе Mo_{132}-Родамин-Б: люминесценция J-агрегатов

Михайлов С.А., Гржегоржевский К.В., Ким Г.А., Остроушко А.А.
Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия
E-mail: serhiomikhaylov@gmail.com

Нанокластер Mo_{132} представляет из себя полиоксомолибдат (ПОМ) кеплератного строения, состоящий из координационных кислородных полиэдров Mo с переменной степенью окисления (V/VI). С целью фотосенсибиляции потенциальной каталитической активности нанокластера нами была проведена функционализация его поверхности молекулами ксантенового красителя родамина-Б (РдБ) в водном растворе. В отсутствие красителя нанокластер существует преимущественно в виде отдельных полиоксоанионов. При взаимодействии с РдБ происходит образование надмолекулярных структур из-за уменьшения заряда на поверхности нанокластера, о чем свидетельствует падение по модулю электрокинетического потенциала (рис. 1). В зависимости от молярного соотношения Mo_{132}:РдБ

размер надмолекулярных образований варьируется от 20 до 40 нм, достигая минимального значения при Mo_{132}:РдБ=1:34 (соотношение 1:46.5 соответствует изоэлектрической точке).

При адсорбции РдБ на поверхности Mo_{132} происходит образование ионного ассоциата Mo_{132}-$(РдБ)_n$, в котором наблюдается значительное тушение люминесценции красителя (в ~ 12-17 раз, $\lambda_{возб}$=558 нм), а также переход от люминесценции мономерной формы красителя (~590 нм) к люминесценции j-агрегатов (~ 617 нм). Наряду с этим в спектрах электронного поглощения Mo_{132}-$(РдБ)_n$ происходит батохромный сдвиг полосы поглощения РдБ (558→567 нм), растет доля димеров и, с ростом концентрации красителя, возникает новая полоса 588 нм, которая также свидетельствует в пользу образования на поверхности Mo_{132} j-агрегатов. Целостность структуры ПОМ в составе ассоциата была подтверждена методом ИК-спектроскопии.

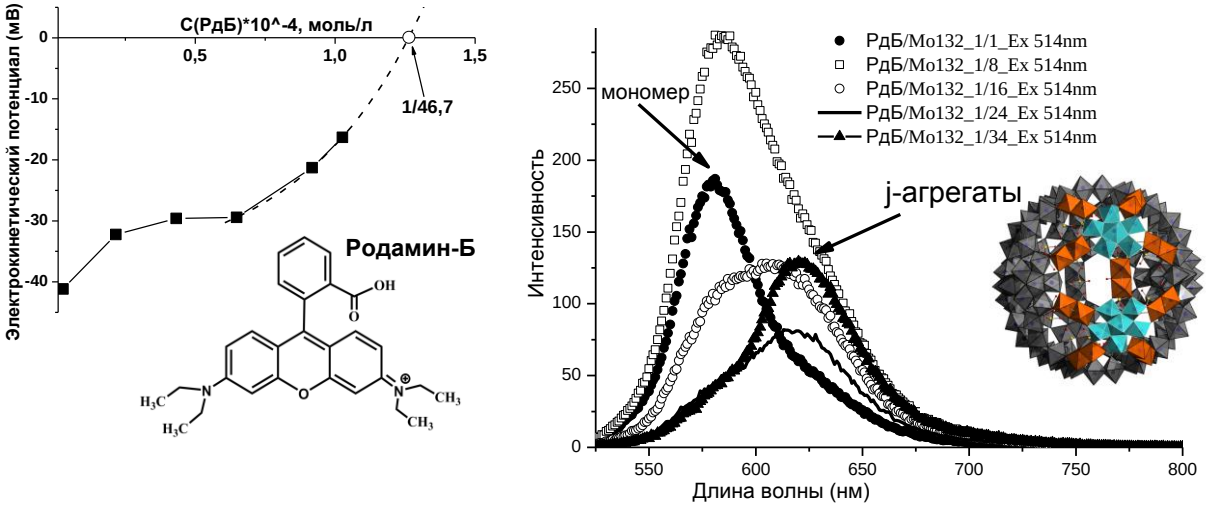


Рис.1. (слева): зависимость электрокинетического потенциала от концентрации красителя; (справа): спектры люминесценции ионного ассоциата Mo_{132}-$(РдБ)_n$.

Новые соотношения в термодинамических функциях фазовых переходов органических неэлектролитов

Нагриманов Р.Н., Соломонов Б.Н.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
E-mail: rnagrimanov@gmail.com

Термохимические величины энтальпий испарения и сублимации чрезвычайно важны в различных областях науки. Традиционные методы определения энтальпии фазовых переходов связаны с изучением процесса перехода вещества из конденсированного состояния в газовую фазу в широком температурном диапазоне. Все эти методы не являются универсальными и имеют ряд проблем, описанных в работе Веревкина [1].

В настоящей работе предлагаются альтернативные способы определения энтальпии фазовых переходов непосредственно при 298 К. Эти способы

основаны на известном соотношении между энтальпией испарения/сублимации соединения A_i при 298 К ($\Delta^{г}_{тв(ж)}H^{A_i/S}$), энтальпией растворения ($\Delta_{раст}H^{A_i/S}$) и сольватации ($\Delta_{сольв}H^{A_i/S}$) соединения A_i в растворителе S при 298 К:

$$\Delta^{г}_{тв(ж)}H^{A_i}\ (298\ К) = \Delta_{раст}H^{A_i/S}\ (298\ К) - \Delta_{сольв}H^{A_i/S}\ (298\ К) \qquad (1),$$

где $\Delta_{раст}H^{A_i/S}$ - измеряется экспериментально, а $\Delta_{сольв}H^{A_i/S}$ - рассчитывается с использованием аддитивной схемы.

На основе экспериментальных данных по энтальпиям растворения вещества A_i в различных растворителях и рассчитанных энтальпий сольватации (уравнение (1)) были получены энтальпии испарения/сублимации более 200 органических неэлектролитов.

Сравнительный анализ между экспериментальными энтальпиями растворения в бензоле при 298 К и литературными энтальпиями плавления при температуре плавления показал, что эти величины практически равны. При этом все полиморфные переходы происходящие от 298 К до температуры плавления должны быть прибавлены к энтальпии плавления:

$$\Delta_{раст}H^{A_i/C_6H_6}(298\ К) \approx \Delta^{ж}_{тв}H^{A_i}(T_{пл}) + \sum\Delta^{тв\ II}_{тв\ I}H^{A_i}(T) \qquad (2)$$

В соответствии с уравнениями (1) и (2) энтальпия сублимации вещества A_i при 298 К может быть определена через энтальпию плавления при температуре плавления и энтальпию сольватации вещества A_i в бензоле по следующему уравнению:

$$\Delta^{г}_{тв}H^{A_i}\ (298\ К) = \Delta^{ж}_{тв}H^{A_i}(T_{пл}) + \sum\Delta^{тв\ II}_{тв\ I}H^{A_i}(T) - \Delta_{сольв}H^{A_i/S}\ (298\ К) \qquad (3)$$

В этой работе были изучены ограничения данного подхода.

«Работа выполнена за счет средств субсидии гранта РФФИ 15-03-07475».

Список литературы

[1] Verevkin SP, Phase changes in pure component systems: Liquids and gases, in: Weir RD, De Loos W Th (Eds.), Measurement of the Thermodynamic Properties of Multiple Phases, Elsevier, Amsterdam, 2005, pp. 6–30.

Исследование трехкомпонентной взаимной системы K, Ba ‖ Br, MoO_4

Рыжкова Д.С., Тарасова Н.С., Данилушкина Е.Г.
Самарский государственный технический университет,
Самара, Россия
E-mail: dar.rizhkova2012@yandex.ru

Солевые расплавы находят широкое применение в высокотемпературных топливных элементах, как реакционные среды в неорганическом и органическом синтезе, как поглотители, экстрагенты [1,2]. Изучение фазовых диаграмм солевых систем позволяет выявить процессы, происходящие при плавлении и кристаллизации составов, и является актуальным.

Элементами огранения трехкомпонентной взаимной системы K, Ba ‖ Br, MoO_4 являются эвтектические системы изученные ранее [3].

Наличие соединений инконгруэнтного плавления K_2MoO_4 - $BaMoO_4$ и соединения конгруэнтного плавления $2KBr \cdot BaBr_2$ в ограняющих системах обуславливает образование стабильных секущих.

Для подтверждения разбиения трехкомпонентной взаимной системы K, Ba ‖ Br, MoO_4 экспериментально исследовали стабильные диагонали KBr - $BaMoO_4$ и $BaMoO_4$ - $2KBr \cdot BaBr_2$. Определены эвтектические перевальные точки.

Экспериментальные исследования проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) [4]. Термоаналитические исследования проводились в стандартных платиновых микротиглях с использованием платина-платинородиевых термопар. Исходные реактивы квалификаций «ч» (K_2MoO_4, $BaMoO_4$, KBr),«о.с.ч» ($BaBr_2$). Индифферентным веществом служил свежепрокаленный оксид алюминия. Масса навески 0.4 г.

Таким образом, система K, Ba ‖ Br, MoO_4 разбивается на четыре симплекса:

1. $BaBr_2$ - $BaMoO_4$ - $2KBr \cdot BaBr_2$
2. $2KBr \cdot BaBr_2$ - $BaMoO_4$ – KBr
3. KBr - $K_2MoO_4 \cdot BaMoO_4$ - $BaMoO_4$
4. KBr - $K_2MoO_4 \cdot BaMoO_4$ - $KMoO_4$.

Самая низкая температура кристаллизации ожидается в симплексе KBr - $K_2MoO_4 \cdot BaMoO_4$ - $BaMoO_4$. В данном симплексе зафиксировали эвтектическую кристаллизацию при температуре Е611.

Список литературы

[1] Барабошкин А.Н Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука,1976.-280 с.

[2] Делимарский Ю.К. Пути практического использования ионных расплавов// Ионные расплавы.-1975.Вып.3-С.3-22.

[3] Трунин А.С. и др.Журн.неорган.химии,1975,т.20,№8,С.2209.

[4] Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 528 с.

Термическая устойчивость материалов на основе системы ZrO_2 - Al_2O_3

Севостьянов С.И., Шуклина А.И.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

E-mail: noknoknok47@mail.ru

В работе были получены образцы ZrO_2 – Al_2O_3 в широком диапазоне концентраций (0-100 мол.% Al_2O_3). методом глицин-нитратного горения. Для получения нанокомпозита водные растворы нитрата циркония и алюминия, глицин (в 1.5 раза больше стехиометрии) нагревали в металлическом реакторе до самовоспламенения. Полученные образцы измельчались и подвергались

термической обработке на воздухе в режиме «отжиг-закалка» в интервале температур от 100 до 1200°C с шагом в 100°C в течение 60 минут. Соответствие состава композита заданному подтверждалось рентгеноспектральным анализом. Данные рентгенофазового анализа (РФА) свидетельствуют, что в исходных образцах происходит слабая кристаллизация оксида циркония в кубической (тетрагональной) модификации, однако образцы в большей степени аморфны. Это свойство повышается пропорционально росту кол-ву Al_2O_3 в системе. Кроме того, было показано, что в образцах после термической обработки, содержащих менее 50 мол. % Al_2O_3, до 1200°C, не происходит кристаллизации какой-либо алюминий содержащей фазы, при этом температура фазового перехода c(t)-ZrO_2→m-ZrO_2 в нанокомпозите по сравнению с чистым диоксидом циркония повышается на 200°C. Размер частиц c(t)-ZrO_2 практически не меняется до 900°C.

В нанокомпозитах, содержащих более 50 мол.% Al_2O_3, наблюдается кристаллизация γ-Al_2O_3 при 1000°C, θ-Al_2O_3 при 1100°C и θ-,α-Al_2O_3 при 1200°C, в то время как чистый оксид алюминия, полученный в тех же условиях, кристаллизуется при 800°C в γ-Al_2O_3, 900°C - γ-Al_2O_3 и θ-Al_2O_3, а при 1200°C переходит в термодинамически стабильную модификацию - α-Al_2O_3. Диоксид циркония в моноклинной модификации кристаллизуется при 1000°C. До 900°C в образце представлен только c(t)-ZrO_2, размер частиц которого практически не изменялся при отжиге. Было показано, что с увеличением оксида алюминия в системе Al_2O_3-ZrO_2 повышается температура фазового перехода c(t)-ZrO_2→m-ZrO_2, а также происходит стабилизация c(t)-ZrO_2, устойчивой при 1200°C. Была показана возможность получения методом глицин-нитратного горения нанокомпозита на основе системы Al_2O_3-ZrO_2, где один из компонентов (Al_2O_3) присутствует в устойчивом аморфном состоянии до 900°C.

Изготовление наноструктурированных упорядоченных полос кобальта на поверхности графита с применением мицеллярного шаблона и постоянного магнитного поля

Семенов В.А.[1], Низамеев И.Р.[1,2], Кадиров М.К.[1,2], Нефедьев Е.С.[1]
[1]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*
[2]*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия*
E-mail: semyonovva@gmail.com

В данной работе методом химического осаждения из коллоидного раствора с применением мицеллярного шаблона и постоянного магнитного поля были получены упорядоченные наноструктурированные полосы кобальта на границе раздела жидкость-твердое тело. В качестве подложки для наноструктур использован высокоориентированный пиролитический графит, в качестве шаблона мицелл – цитилтриметиламмония бромид.

Морфология изготовленных наноструктур была исследована методами атомно-силовой микроскопии (АСМ). Ширина полос составила 28-36 нм, высота – 2-5 нм, период повторения – 32-42 нм, протяженность полос более 5 мкм (рис. 1).

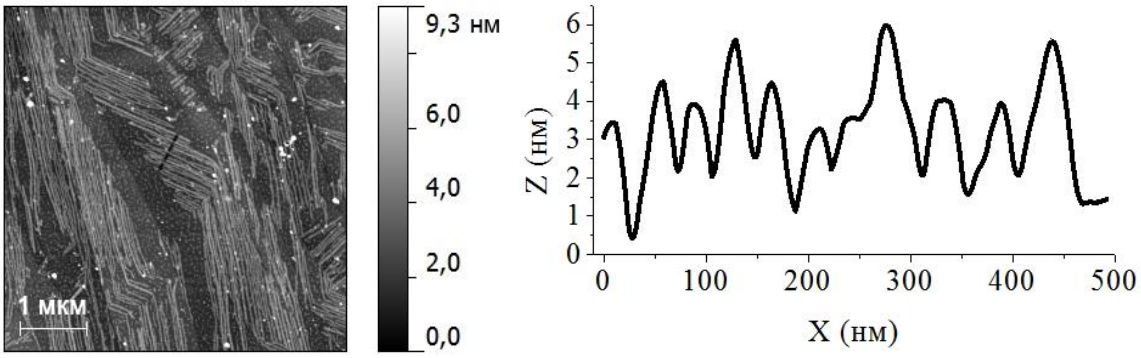


Рис. 1. АСМ изображение и профиль наноструктурированных полос кобальта на поверхности графита.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00145 мол_а.

Определение некоторых термодинамических свойств сложных эфиров триметилолпропана

Красных Е.Л., Дружинина Ю.А., Смирнова Я.А.
Самарский государственный технический университет, г. Самара, Россия,
E-mail: kinterm@samgtu.ru

Триметилолпропан(ТМП) – нетоксичный трехатомный спирт, используется для получения сложных эфиров, которые могут применяться в различных отраслях промышленности. Легкие сложные эфиры ТМП могут использоваться в качестве пластификаторов для ПВХ-композиций; тяжелые - в качестве смазочных материалов для авиационной промышленности.

Целью работы является определение давлений насыщенных паров и энтальпий испарения сложных эфиров ТМП.

В качестве объектов исследования использовали триэфирыТМП: триацетат, трибутират, триизобутират, тривалериат, триизовалериат, трипивалат, трикапроноат ТМП.

Синтез сложных эфиров проводили методом азеотропной этерификации. Реакцию проводили в присутствии азеотропобразующих агентов (бензола или толуола); в качестве катализатора процесса использовали концентрированную ортофосфорную кислоту.

Выделение целевого продукта проводили с помощью вакуумной перегонки (вакуум 10-15 мм). Чистота полученных сложных эфиров составила не менее 96% масс.

Анализ сложных эфиров проводили на хроматографе «Кристалл 2000М» с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке DB-1, газ носитель – гелий, температура испарителя 623К, температура детектора 573К.

Для определения насыщенных паров использовали метод переноса. На основе полученных данных были рассчитаны энтальпии испарения синтезированных сложных эфиров ТМП.

Результаты расчета энтальпий испарения сложных триэфиров триметилолпропана.

Эфир триметилолпропана	$\Delta_{vap}H_m^o$ exp., кДж/моль
Триацетат	88,0±1,4
Трибутират	114,0±2,2
Триизобутират	99,3±1,5
Тривалериат	119,8±3,2
Триизовалериат	111,5±2,4
Трикапронат	133,4±6,4
Трипивалат	105,2±2,6

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-08-00383 а.

Получение пленок Ленгмюра-Блоджетт, содержащих наноразмерные частицы гексацианоферрата (III) кобальта

Степашкин Н.А., Иванов Н.С.
Санкт-Петербургский Государственный Университет,
Санкт-Петербург,Россия
E-mail: stepashkin.nick17@gmail.com

Гексацианоферраты металлов – класс неорганических полимерных соединений, обладающих уникальными химическими и физическими свойствами, а именно ионной и электронной проводимостью, ионообменной способностью, электролитической активностью, фотомагнетизмом и др. На основе гексацианоферратов разработаны химические и биологические датчики. В основном это электроды I рода, на которые тонким слоем (пленкой) наносятся малорастворимые гексацианоферраты.

Монослои нерастворимых ПАВ могут быть последовательно перенесены на твердую подложку, образуя моно- или мультимолекулярные пленки, называемые плёнками Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ). С помощью метода Ленгмюра-Блоджетт достаточно просто изменять свойства пленок, меняя

структуру полярной части амфифильной молекулы, состав монослоя, состав раствора водной подложки (субфазы) и условия переноса на твердую подложку.

При добавлении ионов, молекул или наночастиц в субфазу, поверхностно-активное вещество монослоя обычно становится более упорядоченным и легче переносится на твердую подложку. ПЛБ на основе гексацианоферратов металлов, имеющие толщину в несколько молекулярных слоёв с четко упорядоченной структурой, обладают ионообменными свойствами. Но по сравнению с композитными мембранами, в электродах на основе ПЛБ время отклика значительно меньше.

С целью получения ПЛБ, обладающих ионообменными свойствами, в ходе работы были изучены изотермы сжатия монослоёв октадециламина (ОДА) на субфазе, содержащей наночастицы гексацианоферрата кобальта, при различных pH. В интервале pH 2 – 4 ОДА находится в протонированном состоянии, поэтому из раствора субфазы к монослою будут притягиваться наночастицы, модифицированные гексаметафосфатом, ввиду своего отрицательного заряда. Взаимодействие подтверждается увеличением параметра $A_{2,5}$ (площадь, приходящаяся на 1 молекулу монослоя при поверхностном давлении 2,5 мН/м).

На основе полученных изотерм сжатия были выбраны оптимальные условия переноса монослоёв, содержащих гексацианоферрат (III) кобальта, на твёрдую подложку, что является первым шагом к использованию плёнок Ленгмюра- Блоджетт в электрохимических датчиках.

Системы жидкий кристалл – дихроичный краситель: термодинамический подход

Стригунова А.Ю., Пестов С.М.
Московский технологический университет, Москва, Россия
E-mail: strigunova.n@list.ru

Эффект "Гость-хозяин" – старейший и наиболее интересный электрооптический эффект, используемый в жидкокристаллических дисплеях. Он основан на явлении дихроизма, присущего нематическим жидкокристаллическим веществам («хозяин») с растворёнными в них красителями («гость»).

Большинство промышленных дихроичных добавок имеет отличную от нематического жидкого кристалла структуру и, соответственно, низкую растворимость в нем. Различия температур плавления компонентов позволяют построить фазовые диаграммы с граничными нематическими растворами [1]. Это дает возможность провести оценку кривых ликвидуса в системе жидкий кристалл (ЖК) – краситель.

Для предсказания типа фазовой диаграммы и оценки кривых ликвидуса используются термодинамические модели, основанные на уравнении Флори-Хаггинса и параметрах растворимости Гильдебранда и Хансена. Для расчетов используются данные из литературы по растворимости красителей в ЖК различных классов.

Параметры растворимости компонентов δ_i рассчитываются по формуле: $\delta_i = ((\Delta_v H_i - RT) / V_i)^{0,5}$, где $\Delta_v H_i$, Vi – энтальпия парообразования и молярный объем компонентов при 298 К. Энтальпии испарения компонентов оцениваются на основе метода групповых вкладов. Данные о плотности мезогенов берутся из [2] или рассчитываются с помощью методов групповых вкладов.

В работе предлагается простой метод оценки системы ЖК – краситель, на основе параметров растворимости Хансена [3]. В нём растворимость соотносится с радиусом (R_a), который рассчитывается по разнице между вкладами дисперсионного параметра (δ_d), параметра полярного взаимодействия (δ_p) и параметра, отвечающего за образование водородных связей (δ_h) [4].

$$R_a^2 = 4(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2$$

Проведено сравнение различных схем оценки параметров растворимости и термодинамических параметров.

Список литературы

[1] Молочко В.А., Пестов С.М. Фазовые равновесия и термодинамика систем с жидкими кристаллами. М.: ИПЦ МИТХТ, 2003.

[2] Pestov S.M. Landolt-Boernstein. N.S. VIII/5A. Physical properties of liquid crystals. Berlin: Springer. 2003. 492 p.

[3] Hansen solubility parameters. A user's Handbook / ed.: Hansen C.M. Boca Raton: CRC Press. 2007. 519 p.

[4] Stefanis E., Panayiotou C. // Int. J. Thermophys. 2008. 29. P. 568-585.

Экспериментальное исследование трехкомпонентной системы $RbF – RbBr – Rb_2SO_4$

Сырова В.И., Фролов Е.И.

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

E-mail: vera.iv.syrova@mail.ru

Целью исследования являлось изучение трехкомпонентной системы $RbF – RbBr – Rb_2SO_4$ методом дифференциального термического анализа [1] для определения составов и температур плавления нонвариантных точек.

Все двухкомпонентные системы RbF–RbBr, $RbF–Rb_2SO_4$, $RbBr–Rb_2SO_4$ были исследованы ранее [2–4]. В двухкомпонентной системе $RbF–Rb_2SO_4$ образуется соединение конгруэнтного плавления Rb_3FSO_4 (D), которое должно образовать квазибинарную систему RbBr–D в трехкомпонентной системе $RbF – RbBr – Rb_2SO_4$.

Квалификация реактивов: RbF, RbBr, Rb_2SO_4 – «чда». Температуры плавления исходных веществ соответствуют справочным данным [5]. Исследования проводили в платиновых микротиглях. Скорость охлаждения и нагревания образцов лежала в пределах 12-15 ^oC/мин. Все составы выражены в мол. %, температуры – в °С. Индифферентным веществом служил свежепрокаленный Al_2O_3 квалификации «чда». Масса навесок 0,2 г.

Перед исследованием трехкомпонентной системы, были проверены температуры плавления и составы двухкомпонентных эвтектик и дистектики (D).

В ходе исследования политермического разреза АВ в поле кристаллизации бромида рубидия были найдены направления на эвтектику и перитектику, дальнейшим исследованием разрезов выходящих с вершины компонента RbBr был определен состав и температура плавления эвтектики и перитектики 526 ^oC и 599 ^oC соответственно.

Список литературы

[1] Афиногенов Ю.П., Гончаров Е.Г., Семенова Г.В. и др. Физико-химический анализ многокомпонентных систем: уч. пособ. / 2-е изд., перераб. и доп. // М.: МФТИ, 2006. 332 с.

[2] Захвалинский М.Н., Диогенов Г.Г., Белозерова Г.М. – В кн.: Взаимодействие некоторых солей щелочных металлов в расплавах. Иркутск. Иркутск. книжн. Изд-во, 1973. с. 18

[3] Волкова Л.Ф. – «Изв. Физ.-хим. науч.-исслед. ин-та при Иркутск. гос. ун-те, 1959, вып. 1, с. 120

[4] Гладущенко В.А., Бергман А.Г. – ЖНХ, 1958, т. 3, с. 1650

[5] Термические константы веществ: Справочник / Под ред. Глушко В. П. // М.: ВИНИТИ. Вып. X. Ч 2. 1981. 300 с.

Влияние степени метилирования β-циклодекстрина на сорбционные и селективные свойства композиционных сорбентов «супрамолекулярный ЖК – макроцикл»

Тугарёва Д.А., Кураева Ю.Г., Капралова Т.С.
Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королёва, Самара, Россия
E-mail: tugaryova_da@mail.ru

Проблема разработки и исследования универсальных изомерселективных сорбентов для газовой хроматографии является важной и актуальной задачей, в частности для фармацевтической, пищевой, нефтехимической промышленности. Ее решение возможно путем создания композиционных сорбентов на основе ассоциированных жидких кристаллов (ЖК), обеспечивающих высокую структурную селективность, и хиральных макроциклических соединений, таких как β-циклодекстрин (β-ЦД) и его

производные, способных к распознаванию оптических изомеров за счет комплексообразования по типу «гость – хозяин». Использование добавок β-ЦД с разными заместителями и степенью замещения позволяет варьировать свойства бинарных неподвижных фаз.

В данной работе методом газовой хроматографии сопоставлены сорбционные свойства двух композиционных сорбентов на основе супрамолекулярного смектико-нематического ЖК 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензол (ГПОФАБ) с добавками хиральных макроциклических компонентов: *гептакис*(2,6-ди-*О*-метил)-β-циклодекстрин ($Me_{2,6}$-β-ЦД) и *гептакис*(2,3,6-три-*О*-метил)-β-циклодекстрин (Me-β-ЦД), а также установлено влияние степени замещения в молекуле β-ЦД на сорбционные и селективные свойства бинарных сорбентов. Установлено, что сорбент с добавкой частично метилированного β-ЦД ($Me_{2,6}$-β-ЦД) обладает высокими значениями структурной селективности по отношению к изомерам ксилола ($\alpha_{п/м}$=1,15, 90°C; $\alpha_{п/м}$=1,11, 110°C), что свидетельствует о сохранении высокой упорядоченности смешанной S_A мезофазы. Кроме того, внесение хирального производного β-ЦД в ГПОФАБ приводит к появлению энантиоселективности бинарного сорбента по отношению к малополярным и полярным оптическим изомерам в кристаллической фазе и начальной области мезофазы, что говорит о доступности полости частично замещенного β-ЦД для образования комплексов включения «гость – хозяин». Сорбент с добавкой перметилированного β-ЦД (Me-β-ЦД), напротив, не проявил селективных свойств ни к *пара*- и *мета*-ксилолам, ни к оптическим изомерам, что, по-видимому, связано с частичным или полным вхождением молекул ГПОФАБ в полость Me-β-ЦД. Данные предположения также подтверждаются уменьшением удерживания большинства сорбатов на смешанном сорбенте «ГПОФАБ – Me-β-ЦД» по сравнению с исходным ГПОФАБ ($\theta<0$) и увеличением удерживания на сорбенте «ГПОФАБ – $Me_{2,6}$-β-ЦД» ($\theta>0$).

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках госзадания № 4.110.2014/к.

Функционализация тороидального нанокластера Mo_{138} родамином-Б в растворе: изотерма адсорбции и формирование J-агрегатов

Фазылова В.В., Гржегоржевский К.В., Остроушко А.А.
Уральский федеральный университет имени Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: kirillica5@mail.ru

Нанокластер $(NH_4)_{32}[Mo^{VI}_{110}Mo^{V}_{28}O_{416}H_6(H_2O)_{58}(CH_3COO)_6]\cdot(\approx250)H_2O=Mo_{138}$ представляет собой полиоксомолибдат – ПОМ ($d_{внешн}$=3,6 нм). Mo_{138} диссоциирует в водных растворах с образованием многозарядных (заряд ≤ -32) макроанионов, которые спонтанно агрегируют с образованием одностенных полых глобул, стабилизированных катионами NH_4^+/H^+ и водородными связями.

С целью создания ассоциатов, обладающих фотоактивационными каталитическими свойствами, была проведена функционализация поверхности Mo_{138} родамином-Б посредством приготовления серии водных растворов с мольными соотношениями Mo_{138}:РдБ = 1:1-1:35 с шагом 5 мольных единиц ($C[Mo_{138}]= 4.2\cdot10^{-6}$ моль/л). Свободные (неадсорбированные) молекулы РдБ экстрагировались в хлороформ, где спектрофотометрически определена их концентрация, которая затем была нормирована на коэффициент распределения (К=С[РдБ] в H_2O/ С[РдБ] в $CHCl_3$). В результате была получена изотерма адсорбции РдБ (рис. 1).

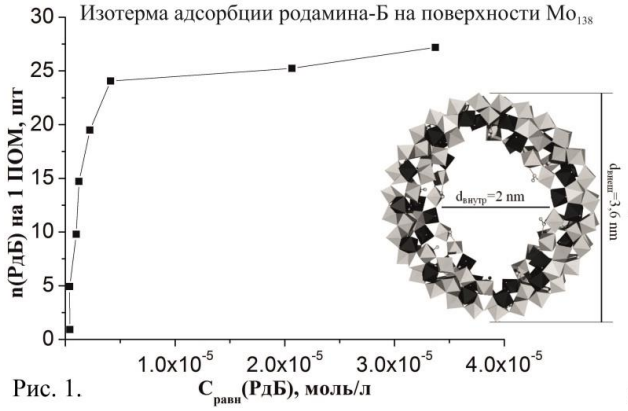


Рис. 1.

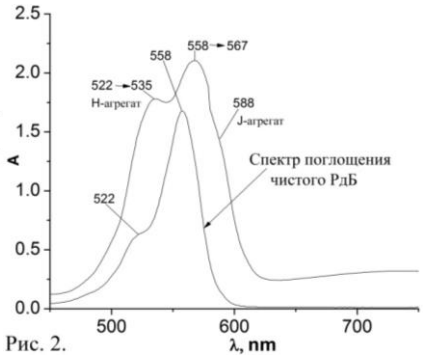


Рис. 2.

Насыщение адсорбционного слоя РдБ на поверхности Mo_{138} наблюдается при достижении Mo_{138}:РдБ=1:25. Количество адсорбированных молекул РдБ в изоэлектрической точке (Mo_{138}:РдБ=1:32) составляет 26±1 молекул на один ПОМ. По данным спектрофотометрии (рис. 2.), часть адсорбированных молекул РдБ связана с Mo_{138} не электростатически, а за счет образования димеров красителя (H- и J-агрегаты). При взаимодействии водного раствора, содержащего ассоциат Mo_{138}-РдБ, с раствором катионного ПАВ (додецилпиридиний хлорид) в хлороформе происходит вытеснение слабосвязанных димеров красителя с поверхности ПОМ за счет электростатической адсорбции ПАВ. При этом в спектрах электронного поглощения ассоциата Mo_{138}-РдБ-ПАВ исчезает полоса H-димеров, а в хлороформе возникает полоса 588 нм, связанная с переходом в него J-агрегатов.

Термохимические характеристики адамантанкарбоксилатных производных пятивалентной сурьмы

Хабарова Е.В., Маркин А.В., Ларина В.Н., Смирнова Н.Н.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: katerina120164@mail.ru

Использование металлоорганических соединений в различных областях практической деятельности растет, поскольку они удобны для синтеза других соединений, могут выступать в качестве катализаторов в различных химических реакциях и позволили прийти к новым концепциям химической

связи. Поэтому наиболее актуальной задачей в настоящее время является синтез и исследование новых металлоорганических соединений.

В литературе имеется малое число работ по исследованию физико-химических свойств органических производных сурьмы. В связи с этим в данной работе были изучены термохимические характеристики адамантанкарбоксилатных производных сурьмы. Определены стандартные термохимические характеристики бис(1-адамантанкарбоксилата) трифенилсурьмы $Ph_3Sb(O_2CC_{10}H_{15})_2$ в кристаллическом состоянии при T = 298.15 К. Энергию сгорания определяли в усовершенствованном калориметре В-08МА с перевернутой статической калориметрической бомбой. В качестве примера приведем уравнение сгорания $Ph_3Sb(O_2CC_{10}H_{15})_2$:

$$C_{40}H_{45}O_4Sb(кр.) + 50.25O_2(г.) \rightarrow 40CO_2(г.) + 22.5H_2O(ж.) + 0.5Sb_2O_4(кр.),$$

$$Sb_2O_3(кр.) + 0.5O_2(г.) \rightarrow Sb_2O_4\ (кр.),$$

где кр. – кристалл, г. – газ, ж – жидкость.

Исходя из среднего значения Δ_cU, молярной массы и с учетом поправок, рассчитаны стандартные значения энергий сгорания Δ_cU^0 и энтальпий сгорания Δ_cH^0 указанных соединений в кристаллическом состоянии. По полученным значениям Δ_cH^0 определены стандартные энтальпии образования Δ_fH^0 для соединений при T = 298.15 К.

Сопоставлены термохимические свойства изученных соединений и имеющиеся в литературе данные для соединений ряда Ph_3SbX_2 с различными заместителями, а также для Ph_5Sb. Получены качественные и количественные зависимости термохимических свойств от состава и структуры соединений.

Энергетические аспекты взаимодействия лиотропных мезофаз с ориентированными подложками

Хашимова А.Ф., Осипова В.В., Галяметдинов Ю.Г.
Казанский национально-исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: aliyusha55555@mail.ru

На основе неионных поверхностно-активных веществ (НПАВ) возможно получение лиотропных жидкокристаллических (ЛЖК) систем в водных растворах [1]. Для практического использования необходимо создание плоско-параллельных ячеек, содержащих ориентированную жидкокристаллическую композицию [2]. Поэтому целью данного исследования было изучения энергетических аспектов взаимодействия лиотропных систем с подложками, содержащими гомеотропные ориентанты, обеспечивающих понимание механизмов на молекулярном уровне.

Для изучения зависимости энергии сцепления на ориентированной подложке были использованы НПАВ с разной степенью оксиэтилирования –

$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_9H$ ($C_{12}EO_9$) и $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_4H$ ($C_{12}EO_4$) и ЛЖК на их основе с гексагональной и ламеллярной надмолекулярной организацией, соответственно. В качестве ориентантов были использованы гомеотропный ориентанты на основе силоксанов.

Анализ расчетных характеристик (табл. 1) показал, что на адгезионное взаимодействие оказывает существенное влияние как ориентант, так и тип образуемой ПАВ мезофазы [3]. Установлено, что с увеличением числа оксиэтиленовых групп в молекуле НПАВ работа адгезии увеличивается для всех ориентантов, как на стекле, так и на ITO. Подобное изменение характерно и для жидкокристаллических систем.

Таблица 1. Работа адгезии ($Wa \cdot 10^3$, Н/м) ПАВ/ЛЖК к поверхности ориентанта.

№ ориентанта	$C_{12}EO_4$		$C_{12}EO_4/H_2O$		$C_{12}EO_9$		$C_{12}EO_9/H_2O$	
	Стекло	ITO	Стекло	ITO	Стекло	ITO	Стекло	ITO
1	50,3	51,0	43,2	42,8	56,9	56,7	51,7	50,9
2	49,9	49,9	44,0	43,3	57,0	56,5	47,7	48,2
3	49,1	49,6	43,3	42,5	55,3	55,9	49,0	47,9
4	51,0	49,9	42,3	42,6	58,4	56,0	46,8	47,0

Произведена оценка влияния типа ориентанта на работу адгезии для НПАВ и ЛЖК систем. Выявлено, что модифицирование поверхности гомеотропными ориентантами оказывает неоднозначное воздействие на работу адгезии лиомезофаз. Для создания лиотропных жидкокристаллических ячеек подходят все четыре ориентанта, используемые в исследовании.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-37-20441 мол_а_вед.

Список литературы

[1] McUmber A.C. et al.// Soft Matter. 2012. 8. P. 4335–4342.
[2] Levchenko V. et al.// Journal of Electrical Engineering. 2014. 2. P. 39–48.
[3] Хашимова А.Ф. и др. // Вестник. 2016. Т. 19. Вып. 21. С. 30–31.

Исследование кинетики коллапса гидрогеля на основе сополимера акриловой кислоты и акриламида в водных растворах солей

Черняк А.А., Ситникова В.Е.
Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: stesha1994@mail.ru

Полимерные гидрогели представляют собой набухающие в воде редкосшитые полимерные сети с химическими или физическими сшивками, главным и наиболее интересным свойством которых является способность к переходу из свернутого состояния в сильно набухшее и наоборот (коллапс) в ответ на изменение внешней среды. В заряженных или полиэлектролитных гелях, в отличие от незаряженных, движущей силой набухания является

электростатическое отталкивание между зарядами на цепях полимерной цепи. Набухание и коллапс полиэлектролитных гелей может быть вызван с помощью таких факторов как изменение pH, ионной силы раствора, температуры, излучения и т.п.

Широко изучены pH-чувствительные гидрогели и их применение, когда влагопоглощающие свойства гидрогеля, имеющего кислотные или основные функциональные группы, зависят от pH среды. Менее изучено влияние концентрации соли или ионной силы раствора на набухание и коллапс полиэлектролитных гидрогелей, в частности, акрилатных, хотя этот вопрос является не менее востребованным в свете расширяющихся областей применения этих материалов.

Полиэлектролитный гидрогель был синтезирован методом радикальной полимеризации в водном растворе акрилата натрия и акриламида. Степень нейтрализации составляла 0,8. N,N-метиленбисакриламид был использован для увеличения плотности сшивки. Также были получены полимерные композиты с различным содержанием бентонита.

В ходе работы были исследованы явления набухания и коллапса гидрогелей на основе акриламида и акриловой кислоты и его бентонит-содержащих композитов в водных растворах солей поливалентных металлов. Природа ионов исследуемых электролитов незначительно влияет на свойства набухания и десорбции полиэлектролитных композитов. Однако, наличие нанонаполнителя – бентонита в полимерных акриловых гелях в концентрации до 5 мас.% приводит к увеличению влагосодержания материала в сколлапсированном состоянии и уменьшению скорости десорбции материала. Для описания кинетических зависимостей процессов была использована кинетическая модель Пелега. Проведенные исследования говорят о перспективности использования полимерных композитов на основе акрилового гидрогеля и наночастиц бентонита в качестве сенсорных материалов для определения ионов поливалентных металлов в водных растворах.

Действие слабых антиоксидантов на реакцию окисления органических соединений

Шарипова Г.М., Сафарова И.В., Герчиков А.Я.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: gulnaz-sharipova@list.ru

Результаты исследований при изучении фуллерена C_{60} и некоторых производных урацилов в качестве ингибиторов радикально-цепного окисления в различных модельных системах демонстрируют особенности, характеризующие слабые ингибиторы [1].

Так, при изучении окисления 1,4 диоксана в присутствии фуллерена C_{60} [2] и 5-амино-6метилурацила [3], а также окисления изопропилового спирта (ИПС) в присутствии добавок 5-гидрокси-6-метилуарцила [4] было установлено, что

зависимости начальной скорости окисления 1,4-диоксана и ИПС от концентрации ингибитора имеет экстремальный характер. В случае фуллерена и 5-амино-6-метилурацила, уменьшение скорости окисления с увеличением начальной концентрации ингибитора по достижении его определенной концентрации сменяется ростом скорости окислительного процесса, что связано с известным явлением переноса цепи на ингибитор, в связи, с чем происходит инверсия антиокислительных способностей ингибитора, и он проявляет инициирующие свойства. В случае 5-гидрокси-6-метилурацила, очевидно, происходит регенерация исходного ингибитора в акте обрыва цепи. Отметим, что подобные эффекты характерны для слабых антиоксидантов, тогда как в случае сильных скорость окислительного процесса с увеличением концентрации ингибитора стремится к значению скорости инициирования.

Еще одной особенностью слабых антиоксидантов является сравнительно низкое значение константы скорости ингибирования при высоком значении энергии активации. Что также нашло подтверждение в наших экспериментах.

Работа выполнена при поддержке проекта №4.299.2014/К, исполняемого в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности.

Список литературы

[1] Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой среде. М.: Наука. 1965. 376с.

[2] Сафарова И. В., Шарипова Г. М., Прозорова К. С., Герчиков А. Я. Кинетика и механизм радикально-цепного окисления 1,4 – диоксана, ингибированного добавками фуллерена C_{60} // Башкирский химический журнал. 2016. Том 23, № 2. С.59-65.

[3] Герчиков А.Я., Ахатова Г.Р., Шарипова Г.М. и др. Кинетика и механизм реакции урацила с пероксидом водорода в водных растворах. Математическая модель реакции // Кинетика и катализ 2015. Т. 56. № 5. С. 571-576.

[4] Ахатова Г.Р., Сафарова И.В., Герчиков А.Я. Антирадикальные свойства производных урацила // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 20. № 5. С. 11-15.

Термодинамические свойства метилпреднизолона

Шипилова А.С., Гусарова Е.В., Князева С.С.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: 28_stasy@bk.ru

Метилпреднизолон (CAS: 83-43-2) относится к группе стероидных гормоном, синтезируемым корой надпочечников. Он используется для лечения различных воспалительных заболеваний, таких как артрит, волчанка, псориаз, язвенный колит, аллергические заболевания, расстройства эндокринные железы, а также заболеваний кожи, глаз, легких, желудка и нервной системы [1]. Изучаемый нами гормон приобретен в фирме Hongsu Fan. С помощью

порошковой рентгенографии нами установлено, что исследуемый нами образец метилпреднизолона относится к модификации II (дифрактометр рентгеновский XRD-6000 фирмы Shimadzu).

Для определения термодинамических функций исследуемого соединения использовали калориметрию сгорания и вакуумную адиабатическую калориметрию (БКТ-3.0). Для расчета абсолютной энтропии и энтропии образования изучена температурная зависимость теплоемкости в интервале температур 6–350K. Для данного образца теплоемкость монотонно и практически линейно увеличивается с ростом температуры, не проявляя видимых аномалий.

Таблица 1. Энтальпия сгорания и термодинамические характеристики образования витаминов.

$-\Delta_c H°_m$ (cr) (kJ·mol^{-1}) [a]	11898.9 ± 6.7
$-\Delta_f H°_m$(cr) (kJ·mol^{-1}) [b]	1045.8 ± 7.3
$-\Delta_f S°_m$(cr) (J·K^{-1}·mol^{-1})	2141.1 ± 11.2
$-\Delta_f G°_m$ (cr) (kJ·mol^{-1})	407 ± 8
$\Delta_{cr}{}^g H°_m$ (kJ·mol^{-1})	194.5 ± 2.2
$-\Delta_f H°_m$ (g) (kJ·mol^{-1})	851.3 ± 7.6

Для определения энергии сгорания исследуемого образца использовали калориметр (V-08) со статической калориметрической бомбой и изотермической оболочкой. По полученным величинам рассчитали энтальпию образования. Исходя из полученных, благодаря эксперименту, значений, стало возможным рассчитать функцию Гиббса-Гельмгольца. Кроме того была оценена энтальпия сублимации метилпреднизолона в газовой фазе [2]. Все величины представленны в таблице 1.

Список литературы

[1] X. Chao, Z. Fan, Y. Han, Y. Wang, J. Li, R. Chai, L. Xu, H. Wang, Acta Oto-Laryngol. 135 (2015) 1178-1184.

[2] S.P. Verevkin, D.H. Zaitsau, V.N. Emelyanenko, A. Heintz, A New Method for the Determination of Vaporization Enthalpies of Ionic Liquids at Low Temperatures. J. Phys. Chem. B 115 (2011) 12889-12895.

Взаимодействие нитроксилкобаламина с хлоритом

Шпагилев Н.И., Деревеньков И.А., Макаров С.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: nik-shpagilev@yandex.ru

Кобаламины (Cbl, витамин B12) являются важнейшими биокомплексами кобальта. Их восстановленная форма – кобаламин(II) участвует в таком важном биологическом процессе, как превращение метилмалонил-КоА в сукцинил-КоА, являющимся ключевым звеном в цепи реакций биологического окисления белков и жиров [1]. Кобаламин (II) способен модифицировать физиологическое

действие оксида азота в организме человека. Доказано, что в результате взаимодействия кобаламина(II) и оксида азота (II) образуется нитроксилкобаламин (NOCbl), содержащий группу NO^- в качестве одного из лигандов [3]. Ранее было изучено взаимодействие аквакобаламина (H_2O–Cbl(III)) и его восстановленной формы (Cbl(II)) с хлоритом (ClO_2^-) [4]. Показано, что ClO_2^- не реагирует с Cbl(III), но окисляет Cbl(II) с образованием аквакобаламина и модифицированных корриноидов. В настоящей работе спектрофотометрическим методом изучена кинетика реакции нитроксилкобаламина с хлоритом ClO_2^-.

Установлен автокаталитический характер окисления NOCbl, в котором активными формами окислителей являются $ClO_2^-/HClO_2$, а также гипохлорит и его протонированная форма ($ClO^-/HClO$). Определена стехиометрия реакции. Доказано образование модифицированных корриноидов и комплексов кобаламина(III) (аква- и нитро-) при низких и высоких концентрациях хлорита, соответственно. Предложен механизм реакции.

Список литературы

[1] Brown K.L. // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 2075-2150.
[2] Wolak M., Stochel G., Hamza M., van Eldik R. // Inorg. Chem. 2000. V. 39. P. 2018-2019.
[3] Wolak M., Zahl A., Schneppensieper T., Stochel G., van Eldik R. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 9780-9791.
[4] Dereven'kov I.A., Shpagilev N.I., Valkai L., Salnikov D.S., Horváth A.K., Makarov S.V. // J. Biol. Inorg. Chem. 2016. doi:10.1007/s00775-016-1417-0.

Фазообразование, строение и свойства вещества в оксидных и гидроксидных средах с наноразмерными включениями

Шуклина А.И., Альмяшева О.В.
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: a.tchebotareva@yandex.ru

Нанокомпозит на основе системы $Al(OH)_3$-ZrO_2 получали путем осаждения гидроксида алюминия на поверхность наночастиц оксида циркония, предварительно полученных в гидротермальных условиях (240°C, 30 ат, 4 ч). Последующей термической (500°C, 2 ч) и гидротермальной обработкой (475°C, 30 ат, 4 ч) получены нанокомпозиты на основе системы ZrO_2-Al_2O_3 в широком диапазоне соотношений компонентов (5 – 80 мол. % Al_2O_3). Показано, что оксид алюминия в данном нанокомпозите, полученном различной обработкой исходных образцов, находится в устойчивом аморфном состоянии, и нанокомпозит представляет собой смесь двух кристаллических фаз диоксида циркония тетрагональной и моноклинной модификаций. По данным

рентгенофазового анализа было показано, что размер кристаллитов диоксида циркония и соотношение тетрагональной и моноклинной модификаций не изменяется в ходе термической и гидротермальной обработок нанокомпозита и их размеры не зависят от количества оксида алюминия в нанокомпозите наночастицы ZrO_2 - аморфный Al_2O_3. Была измерена удельная поверхность и пикнометрическая плотность нанокомпозитов. Показано, что с увеличением оксида алюминия в системе увеличивается удельная поверхность и уменьшается пикнометрическая плотность нанокомпозита. В ходе данного исследования была определена плотность аморфной модификации оксида алюминия.

Состояние воды в лантановой форме волокна ФИБАН Х-1

Нифталиев С.И., Перегудов Ю.С., Эйвазова Ю.З.
Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия
E-mail: eivazova.yulia@yandex.ru

Ухудшение экологической обстановки вследствие систематического техногенного воздействия на окружающую среду выдвинуло защиту окружающей среды в число приоритетных направлений современности. В решении экологических проблем к числу одних из самых распространенных технологий относятся сорбционные процессы широко применяемые для очистки сточных вод от ионов металлов, основанные, в частности, на применении хемосорбционных волокнистых материалов, обладающих высокоразвитой сорбционно-активной поверхностью [1].

Поскольку сорбция катионов тяжелых металлов ионообменными материалами осуществляется из водных растворов, необходимым является изучение состояния воды в фазе волокна.

Объектом исследования являлся волокнистый катионит ФИБАН Х-1, обладающий высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам тяжелых металлов [2]. Данный химически активный текстильный материал разработан на опытном производстве ИФОХ НАН Беларуси. Функциональными группами волокнистого катионита ФИБАН Х-1 являются иминодиуксусные (-$N(CH_2COOH)_2$). Подготовку волокна осуществляли по стандартным методикам [3]. Для проведения эксперимента катионит переводили в La^{3+}-форму.

Для определения состояния воды в фазе ионообменного материала ФИБАН Х-1, изучили дегидратацию волокна с применением дифференциальной сканирующей калориметрии при помощи прибора Netzsch STA 449 F3 Jupiter. По полученным зависимостям построены зависимости степени превращения от температуры, данные кривые состоят из трех участков,

соответствующих трем формам связи воды с волокном и различной скорости дегидратации.

Сравнение состояния воды в исходной и лантановой формах хемосорбционного волокна ФИБАН Х-1 показало, что количество воды различной степени связанности зависит от природы противоионов. Так, количество слабосвязанных молекул воды в La^{3+}-форме в 1.1 раза больше, чем в исходной; а средне- и прочносвязанной меньше в 2.1 и 1.5 раз, соответственно.

Список литературы

[1] Буренин В.В. Фильтры для очистки производственных сточных вод // Экология производства. – 2011. - №5. – С.52-55

[2] В.И. Грачек, А.А. Шункевич, Р.В. Марцынкевич, В.С. Солдатов. // Экология и промышленность России. – январь 2005. – С.25-27.

[3] Н.Г. Полянский, Г.В. Горбунов, Н.Я. Полянская Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 280с.

Энтальпия плавления и энтальпия сольватации как источник информации об энтальпии сублимации ароматических соединений при 298.15 К

Ягофаров М.И., Нагриманов Р.Н., Соломонов Б.Н.
Казанский (Поволжский) федеральный университет, Казань, Россия
E-mail: michaelyago@mail.ru

В настоящей работе были установлены соотношения между энтальпиями растворения, плавления, сублимации и испарения ароматических соединений, способных к самоассоциации в конденсированной фазе вследствие образования межмолекулярной водородной связи. При их выводе использована аддитивная схема энтальпии сольватации. Для соединения $(X_i)_nAr(Y_j)_m$, где Y_j – набор заместителей, вызывающих самоассоциацию за счёт образования межмолекулярной водородной связи из-за одновременного наличия кислотной и основной функций (COOH, $CONH_2$, OH, NH_2 и др.), и X_i – набор заместителей, не вызывающих самоассоциацию (Alk, Hal, NO_2, $COOCH_3$, CHO, $COCH_3$ и др.), энтальпию сублимации при 298.15 К можно представить следующим образом:

$$\Delta_{\text{субл}}H^{(X_i)_nAr(Y_j)_m}(298.15\text{К}) = \Delta_{\text{пл}}H^{(X_i)_nAr(Y_j)_m}(\text{T}_{\text{пл}}) + m\cdot\Delta_{\text{исп}}H^{\text{Y}\to\text{H}}(298.15\text{К}) -$$

$$-\Delta_{\text{сольв}}H^{\text{ArH/C}_6\text{H}_6}(298.15\text{К}) - n\cdot\Delta_{\text{сольв}}H^{\text{X}_i\to\text{H/C}_6\text{H}_6}(298.15\text{К})$$

Установленные соотношения легли в основу метода определения энтальпий сублимации при 298.15 К. Метод был апробирован при вычислении энтальпий сублимации 78 соединений: 38 замещённых ароматических карбоновых кислот, 26 замещённых фенолов и 14 ароматических амидов.

Также были рассчитаны энтальпии испарения 28 замещённых фенолов. Была показана сходимость с литературными данными в пределах ошибки эксперимента (не более 3 кДж/моль).

При выводе уравнений была показана слабая зависимость энтальпии плавления изучаемых соединений от температуры. Она была доказана косвенным экспериментом, проведённым на ряде замещённых фенолов. В ходе него было выявлено, что энтальпии растворения жидких фенолов при 298.15 К и разности между энтальпиями растворения твёрдых фенолов при 298.15 К и энтальпиями их плавления при температуре плавления остаются постоянной величиной с небольшой вариацией (7.6±1.2 кДж·моль$^{-1}$). Справедливость утверждения о слабой зависимости энтальпии плавления от температуры также подтверждается отсутствием систематического отклонения предложенного метода при вычислении энтальпии сублимации при 298.15 К.

По материалам работы были опубликованы научные статьи [1], [2], [3].

[1] Solomonov B.N., Nagrimanov R.N., Yagofarov M.I. // Fluid phase equilibria. 2016. V. 430. P. 93-100.

[2] Yagofarov M.I., Nagrimanov R.N., Solomonov B.N. // Thermochimica Acta. 2016. V. 646. P. 26–31.

[3] Yagofarov M.I., Nagrimanov R.N., Solomonov B.N. // Journal of Chemical Thermodynamics. 2017. V. 105. P. 50-57.

Выявление стабильных элементов в четырехкомпонентной взаимной системе Li,Na||Cl,Br,VO_3

Яхункина О.А., Губанова Т.В., Гаркушин И.К.

Самарский государственный технический университет, г. Самара, Россия

E-mail: YahunkinaOA@rambler.ru

В работе проведено разбиение четырехкомпонентной взаимной системы Li, Na || Cl, Br, VO_3 с целью выявления стабильных элементов. На рис. 1 показаны остов и развертка призмы составов системы Li, Na || Cl, Br, VO_3. Зная характер плавления в системах низшей мерности и положение стабильных секущих элементов в трехкомпонентных взаимных системах можно составить матрицу смежности и логическое выражение на ее основе: $(X_1+X_6)(X_2+X_6)$.

После всех преобразований получим набор стабильных ячеек и отвечающие им соли: C1: $LiVO_3$–NaCl–NaBr–$NaVO_3$; C2: LiCl–LiBr–$LiVO_3$–NaCl–NaBr, где C1 и C2 – симплексы 1 и 2. Общие элементы смежных симплексов образуют стабильный треугольник $LiVO_3$–NaCl–NaBr.

Учитывая образование непрерывных рядов твердых растворов между исходными веществами LiCl и LiBr, NaCl и NaBr, LiBr и NaBr можно

спрогнозировать, что в пятивершиннике $LiVO_3$–LiCl–NaBr–LiBr–NaCl кристаллизуются фазы $LiVO_3$, $Li_xNa_{1-x}Br$, $LiCl_xBr_{1-x}$ и $NaCl_xBr_{1-x}$; в стабильном треугольнике $LiVO_3$–NaCl–NaBr фазы при кристаллизации $LiVO_3$ и $NaCl_xBr_{1-x}$; в стабильном тетраэдре $LiVO_3$–NaCl–NaBr–$NaVO_3$ кристаллизующиеся фазы $Li_xNa_xVO_3$, $NaCl_xBr_{1-x}$.

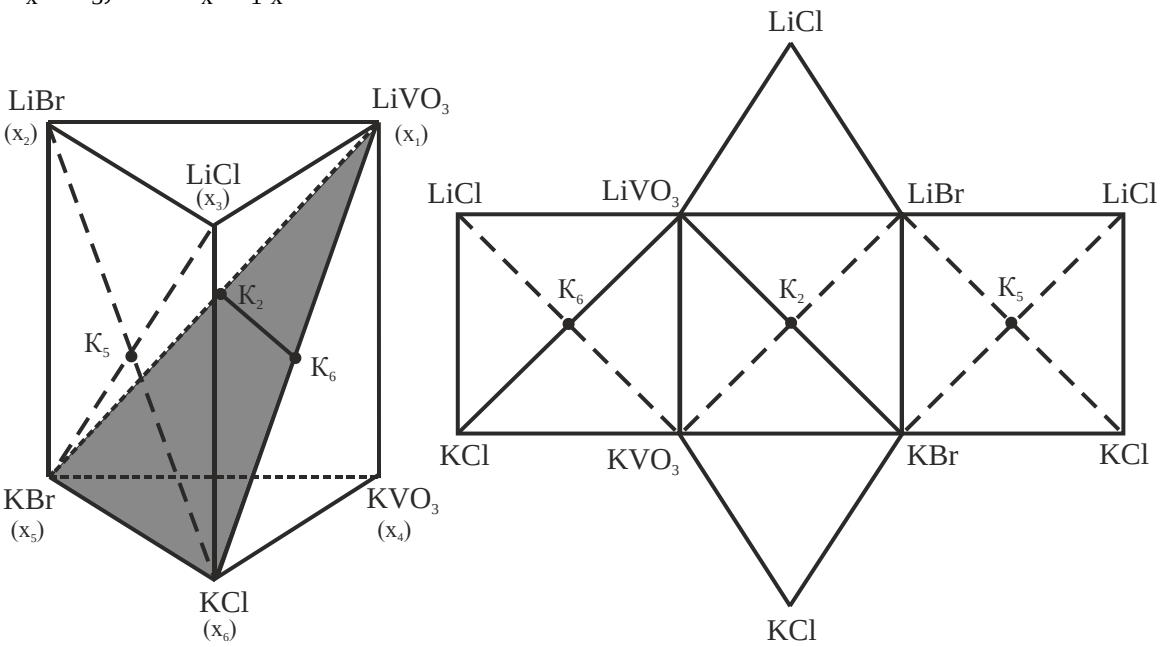


Рис. 1. Остов и развертка призмы составов системы Li,Na||Cl,Br,VO_3.

СЕКЦИЯ 6
Прикладные исследования и материалы

The effect of temperature on the sorption of chromium (VI) ions by chemisorption fiber VION KN-1

Niftaliyev S.I., Peregudov Y.S., Eivazova I.Z.
Voronezh State University of engineering technologies, Voronezh, Russia
E-mail: eivazova.yulia@yandex.ru

Recently, the role of chemisorption processes has increased in solving a number of practical problems. Increasingly popular among the ion exchange materials are fibers [1]. They have the same properties as the granular ion exchangers, however having a number of relative advantages: high sorption rate, greater resistance to abrasion by a moving stream, the simplified regeneration. To explain the mechanism of sorption of chemically active textile materials is necessary to study the state of water in the fiber phase.

The object of the study was the ion-exchange fiber VION KN-1 with carboxyl functional groups (–COOH).

The study of sorption of chromium ions from solution at 20^0C, 50^0C, 80^0C was carried out in static conditions. The process temperature was maintained using a thermostatic water bath (Dubnoff Bath (DSD/D)). Samples were collected after 5, 60 and 360 min. At the end of the sorption process, the solution was filtered and the residual concentration of chromium ions was determined by atomic absorption spectroscopy. Sorption was determined by the ratio of the number of chromium ions before and after the sorption.

As a result of the conducted researches was established that the kinetics of chromium ions sorption in static conditions from the model solution depends on the process temperature. With rising temperatures from 20^0C to 50^0C, the effect of sorption of chromium ions increases by 2-5%, and when the temperature changes from 50^0C to 80^0C – by 55-59%, while increasing the duration of the process from 60 to 360 min, respectively.

Thus, it was found that the process of sorption of chromium ions from the model solution proceeds most effectively at a temperature of 800S and with the process duration of 360 min (99,81%).

References

[1] Zubakova L. B., Tevlin A. S., Davankov A. B. Synthetic ion exchange materials. – M.: Chemistry, 1978. 184p.

Production experiments of cyclone dust collector in the aspiration system of ventilation emissions of CDSS-4 of coke workshop of JSC "AKHZ"

Plashyhin S.V.
National Technical University of Ukraine « Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kiev, Ukraine
e-mail: plashihin@rambler.ru

Realization of production experiments of work efficiency of dust collector cyclone in the aspiration system of ventilation emissions of coke dry slaking section of number 4 (CDSS-4) of coke workshop for justification of the reasonability of modernization of operative at the this CDSS-4 CN15 cyclones with dust coke collection coefficient lower than 70 % is the purpose of the work.

In the result of realized production experiments was determined the following:

#	Parameter	Number of experiment			
		1	2	3	4
1	Gas temperature atthe input in the dust collector cyclone, ^{0}C	26	27	26,5	27
2	Gas temperature at the output in the dust collector cyclone, ^{0}C	25	26	25,3	26,1
3	Average gas consumption through the dust collector cyclone, m^3/h	82	163	245	327
4	Averagecokedustconcentrationat the input in the dust collector cyclone, g/m^3	6,2	6,6	6,4	6,8
5	Averagecokedustconcentrationat the output in the dust collector cyclone, g/m^3	0,72	0,65	0,63	0,69
6	Aerodynamic resistance of the dust collector cyclone, Pa	130	452	986	1720
7	Collectioncoefficient in the dust collector cyclone, %	88,39	90,15	90,15	89,85

Experimental research of the cyclone dust collector model is showed that hydraulic resistance of CN-15 cyclone and cyclone dust collector is comparable, but the collection efficiency of coke dust (median diameter of dust particles is d_{50} = 35 mkm, σ = 0,5, thickness of dust particles is - 2200 kg/m^3) in dust collector cyclone is higher at 10 % in comparison with cyclone CN-15 that operative at the CDSS-4, that which allows to talk about the reasonability of modernization of cyclones at this enterprise.

References

[1] Kirbaba V.V., Skripchenko N.P., Serebryanskiy D.A., Plashyhin S.V. / Cleaning of process gas of coke dry cooling // Journal of Coal Chemistry. - Kharkiv 2013. - No.5. - P. 93-98.

The research of the process of hydrogenation of furfural using palladium catalysts on different supports

Salnikova K.E., Isaev V.S., Matveeva V.G., Bykov A.V., Sulman E.M.
Tver state technical university, Tver, Russia
E-mail: ksenia666.93@gmail.com

In the last decades technologies of transformation of initial biomass to the modern and convenient types of power supplies for use are developed. The most common component of such technologies are furfural and its derivatives [1].

The purpose of work is studying of influence of the carrier and a precursor of palladium catalysts reaction of hydrogenation of furfural for receiving furfuryl alcohol. When using catalysts: 3% of Pd/Al_2O_3 ($PdCl_2$), 3% of Pd/MN270 ($PdCl_2$) and 3% of Pd/MN270 ($PdCl_2(CH_3(CN))_2$) a main product of hydrogenation of furfural was furfuryl alcohol, other products (tetrahydrofuran and tetrahydrofurfuryl alcohol) were revealed in slight quantities.

Comparison of the catalytic properties of palladium catalysts in the process for the hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol, showed that the nature of the support and the precursor has a significant influence on the conversion of furfural and selectivity to furfuryl alcohol.

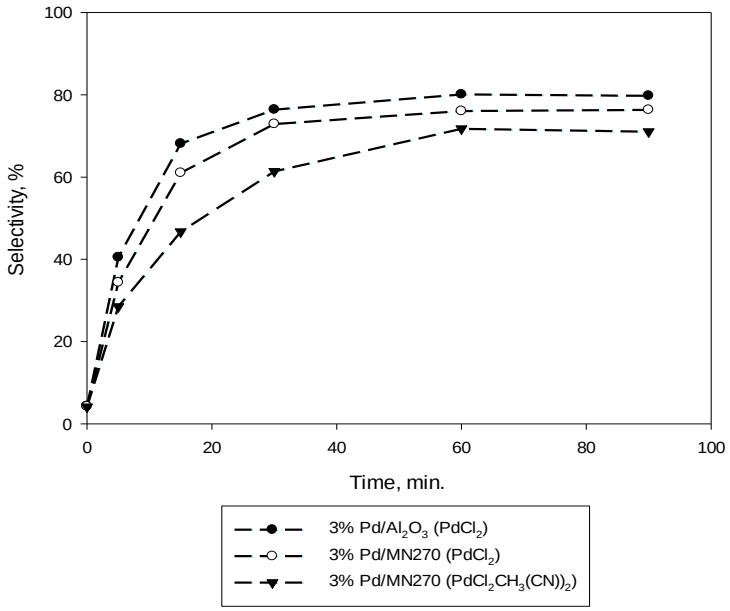


Fig. 1. The dependence of the selectivity for furfuryl alcohol from time to time in the presence of different palladium catalysts

References

[1] Perez R.F., Fraga M.A. // Green Chemistry. 2014. V. 16(8). P. 3942–3950.

Синтез, структура и аттестация новых электролитических материалов на основе низкосимметричного молибдата висмута

Аришина К.В., Михайловская З.А.
Уральский Федеральный университет им. Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия
E-mail: arishina.ksenya@mail.ru

В данной работе исследованы твердые растворы замещения: $Bi_{13-x}Mn_xMo_5O_{34\pm\delta}$ ($x\leq1$, $\Delta x=0.1$); $Bi_{13}Mo_{5-y}Me_yO_{34\pm\delta}$, где Me= Mn, Fe ($x\leq0.35$); $Bi_{13-x}Mn_xMo_{4.7}Fe_{0.3}O_{34\pm\delta}$ ($x\leq0.3$, $\Delta x=0.1$); $Bi_{12.8}Ba_{0.2}Mo_{5-y}Fe_yO_{34\pm\delta}$ ($y\leq0.3$). Матричное соединение $Bi_{13}Mo_5O_{34\pm\delta}$ содержит колончатые фрагменты $[Bi_{12}O_{14}]_n^{8n+}$, ориентированные вдоль оси *y*, окруженные кислородно-молибденовыми полиэдрами и изолированными ионами висмута. $Bi_{13}Mo_5O_{34\pm\delta}$ кристаллизуется в триклинной симметрии, переходя при 310°С в устойчивую моноклинную модификацию, проявляет себя как перспективный одномерный кислородно-ионный проводник.

Образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии, фазовый состав контролировали методом РФА. Определены рентгеноструктурные характеристики замещенных молибдатов висмута (группа симметрии, параметры элементарных ячеек). Установлены области гомогенности твердых растворов и области существования полиморфных модификаций: Область гомогенности твердых растворов $Bi_{13-x}Mn_xMo_5O_{34\pm\delta}$ ограничена $x\leq0.7$ (до $x=0.2$ *T*, а с увеличением концентрации допанта *M*), $Bi_{13}Mo_{5-y}Fe_yO_{34\pm\delta}$ однофазны при $x\leq0.35$ (*T* при $x\leq0.2$), $Bi_{12.8}Ba_{0.2}Mo_{5-y}Fe_yO_{34\pm\delta}$ однофазны при $y\leq0.3$(*M*), $Bi_{13-x}Mn_xMo_{4.7}Fe_{0.3}O_{34\pm\delta}$ при $x\leq0.3$(*M*) (*триклинная модификация (T) - пр.гр P*-1, *моноклинная модификация (M) - пр. гр. P*2/*c*). Методом ДСК и ТГА в образцах $Bi_{13}Mo_{5-x}Fe_xO_{34\pm\delta}$ зафиксированы тепловые эффекты, соответствующие переходу из триклинной в моноклинную модификацию у составов с $y\leq0.2$. Изучена морфология и состав поверхности брикетов и порошков методами растровой электронной микроскопии и лазерного светорассеяния, установлено, что размер частиц порошков лежит в пределах 0.1-20 мкм. Электропроводность сложных оксидов исследована методом импедансной спектроскопии. Подобраны эквивалентные схемы ячеек для низко- и высокотемпературной области. Выявлены наиболее перспективные по величине электропроводности образцы. Исследована каталитическая активность избранных образцов. Исходя из достаточно высоких значений электропроводности, замещенных молибдатов висмута, можно утверждать, что исследованные соединения проявляют себя как перспективные электролиты в средней области температур. Благодаря малой пористости керамики и отсутствию критического для материала фазового перехода из триклинной полиморфной модификации в моноклинную, данные электролиты могут быть рекомендованы как материалы мембран электрохимических устройств.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-33-60026 и гранта Президента МК-7979.2016.3.

Синтез и сорбционные свойства магнитоуправляемых сорбентов на основе гумата и поливинилового спирта по ионам Cu^{2+}

Жакина А.Х., Арнт О.В., Кудайберген Г.К., Василец Е.П.
ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», Караганда
E-mail: oxana230590@mail.ru

В настоящее время магнитным наноматериалам уделяется повышенное внимание, связанное с наличием уникальных магнитных и сочетанию необычных физических свойств наночастиц, позволяющих эффективно использовать их в составе магнитоактивных сорбентов в технологиях очистки воды. Важным инструментом управления магнитными характеристиками в наноструктурах может стать модификация поверхности наночастиц полимерными материалами, обладающими высокой сорбционной емкостью. К числу перспективных полимеров в нанотехнологии относятся гуминовые вещества уже используемые в технологии очистки природных и сточных вод.

Синтез магнитных сорбентов, модифицированных гуматом и поливиниловым спиртом в составе частиц дисперсной фазы осуществлён методом механического смешивания.

В таблице 1 представлены результаты оценки сорбционных свойств магнитоуправляемых гуминополимерных сорбентов при различных соотношениях исходной смеси и pH среды.

Таблица 1. Сорбционные свойства магнитоуправляемых сорбентов на основе гумата и поливинилового спирта.

Сорбент, соотношение	Концентрация Cu^{2+}, мг-экв/г					
	0,01		0,02		0,04	
	СОЕ, мг-экв/л	α, %	СОЕ, мг-экв/л	α, %	СОЕ, мг-экв/л	α, %
ПВС:ГNa:Fe_3O_4 (8:2) pH=9	0,171	90	0,26	55,2	0,39	40,2
ПВС:ГNa:Fe_3O_4 (8:2) pH=5	0,232	94,9	0,23	47,3	0,18	40
ПВС:ГNa:Fe_3O_4 (8:2) pH=7	0,233	95	0,33	68,4	0,34	35
ПВС:ГNa:Fe_3O_4 (9:1) pH=9	0,17	69,4	0,18	36,8	0,21	22
ПВС:ГNa:Fe_3O_4 (9:1) pH=5	0,19	79,6	0,2	42,1	0,26	27,2
ПВС:ГNa:Fe_3O_4 (9:1) pH=7	0,15	59,2	0,2	42,1	0,21	22

Как показывают результаты исследования магнитоуправляемых гуминополимерных сорбентов, их сорбционные свойства напрямую зависят от соотношения исходных реагентов и pH среды.

Работа выполнена при поддержке гранта 4864/ГФ4 МОН РК.

Исследование процесса восстановления серебра в присутствии гуминового биопрепарата

Асхабова З.А., Козлова О.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: ovk-56@mail.ru

Цель работы – получение стабильных растворов восстановленного серебра в присутствии гуминовых биопрепаратов для использования их в отделке текстильных материалов.

Для изучения процессов восстановления серебра в присутствии биопрепарата (БП) на основе гумусовых кислот торфа использован спектрофотометрический метод исследования.

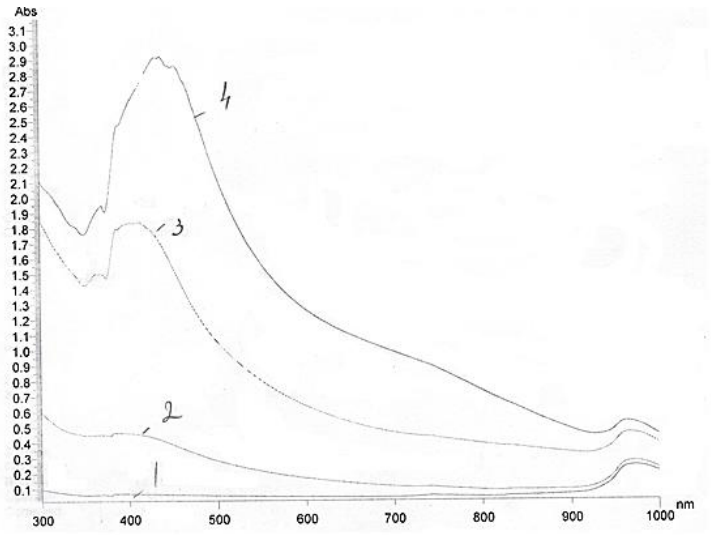


Рис.1. Спектр серебросодержащих растворов.

Анализ полученных серебросодержащих растворов показал появление максимумов на спектре поглощения в области 360-420 нм, что свидетельствует о наличии в растворах восстановленной формы серебра. Причем повышение концентрации БП (на рисунке 1- без БП; 2-0,01моль/л; 3- 0,05моль/л; 4-0,1моль/л) приводит к увеличению оптической плотности в области максимумов 9и некоторому смещению полосы поглощения, а, следовательно, укрупнению частиц серебра. ИК-спектры восстановленного серебра в присутствии гуминовых БП не выявили образование новых веществ. Очевидно, характер связывания катиона Ag^+ с функциональными группами гуминового биопрепарата имеет адсорбционный характер, что обуславливает высокую биодоступность ионов и обеспечивает бактерицидную активность гуминовых соединений, которые в свою очередь обладают такими ценными свойствами, как противовоспалительные, ранозаживляющие и др.

Определение эффективности абсорбционной первапорации на основе ионной жидкости для разделения газовых смесей

Атласкин А.А., Трубянов М.М., Ахметшина А.И., Воротынцев И.В.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: atlaskin@gmail.com

В настоящее время остро стоит проблема выделение диоксида углерода из промышленно-востребованных газов в связи с ростом значимости природного газа как основного источника энергии и биогаза как одного из наиболее важных возобновляемых источников энергии.

Для разделения CH_4/CO_2 газовых смесей успешно применяются такие методы как аминовая очистка, физическая и химическая адсорбция, криогенное разделение. Тем не менее эти методики имеют ряд серьезных недостатков: потребность в высоком рабочем давлении и низкой температуре, коррозийное воздействие на аппараты и высокие энергозатраты. Исходя из вышеозначенных проблем традиционных методов разделения, можно заявить, о перспективности разработки методик на основе мембранного газоразделения. Кроме того, наблюдается тенденция по интеграции мембранных технологий в традиционные газоразделительные методики. Такие гибридные аппараты демонстрируют многократно возросшую эффективность разделения, а применение ионных жидкостей в качестве абсорбента может обеспечить мультипликативное увеличение эффекта разделения. Путем изменения отношения потока пермеата к питающему потоку имеется возможность достижения оптимального соотношения между производительностью процесса и чистотой продукта. В настоящей работе была исследована эффективность гибридного метода абсорбционной первапорации с применением ионной жидкости в качестве абсорбционного слоя. В отличии от систем с мембранными контакторами, процесс осуществляется в объеме одного массообменного аппарата. Кроме того, постоянный поток исходной смеси обеспечивает регенерацию абсорбента.

В работе продемонстрирован потенциал гибридного процесса абсорбционной первапорации с применением ионных жидкостей. Было проведено сравнение эффективности разделения смеси CH4/CO2 методами абсорбционной первапорации и мембранного газоразделения. Определена зависимость эффективности разделения от отношения потока пермеата к питающему потоку на эффективность разделения смеси, а также влияние диффузионных и сорбционных процессов (коэффициент сорбции, коэффициент диффузии, растворимость, проницаемость). Предложена теоретическая модель для разделения газовых смесей, в аппарате, с применением абсорбента с более высокой вязкостью по сравнению с абсорбентами на водной основе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента России, МД-5415.2016.8.

Получение керамических материалов на основе гидроксиапатита методом электроимпульсного плазменного спекания

Буланов Е.Н., Болдин М.С., Попов А.А., Корокин В.Ж., Цзы Янь С.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: bulanoven@yandex.ru

Получение керамических материалов на основе гидроксиапатита является важно задачей современного медицинского материаловедения. При этом важными являются не только потенциальная возможность получения материала, но и его пористость, плотность, твердость, определенные значения которых будут обуславливать потенциальную возможность применения материала в непосредственно на практике. Для получения керамических образцов гидроксиапатита применялась технология электроимпульсного плазменного спекания, которая позволяет получать керамики с широко варьируемыми свойствами. В ходе получения керамик было обнаружено нелинейное изменение величины усадки образцов (рис. 1). На наш взгляд, такое поведение образцов, хорошо согласуется с данными рентгеноструктурных исследований гидроксиапатита, представленных в литературе, а также полученными нами данными при изучении его термического расширения.

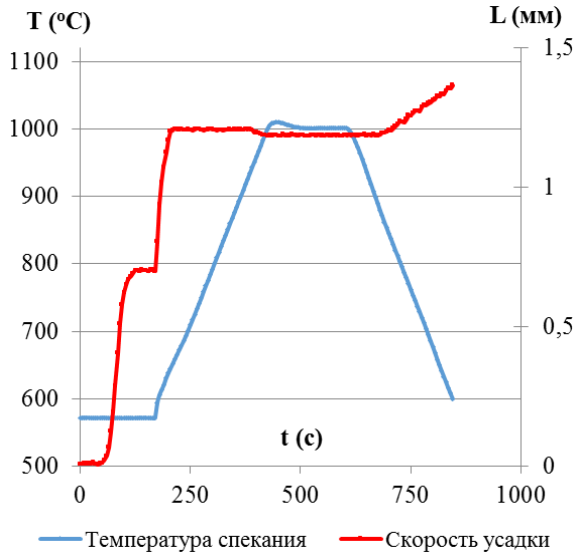


Рис. 1. Скорость усадки при получении керамического образца из наногидроксиапатита при 1000°C

Гидроксиапатит может быть получен в гексагональной (пр.гр. $P6_3/m$) и моноклинной (пр.гр. $P2_1/b$) модификациях. При этом превращение одной модификации в другую происходит по механизму «порядок-беспорядок»: в данном случае происходит изменение положения ОН групп в гексагональном канале структуры гидроксиапатита. На образцах гидроксиапатита был обнаружен эндотермический эффект на кривой ДТА при температуре около 720°C, отвечающий данному превращению. Кроме того, при данной температуре резко меняется характер теплового расширения – наблюдается возрастание объемного коэффициента теплового расширения α_V на 1-2 порядка по сравнению с низкотемпературной модификацией. Таким образом, плато на кривых спекания образцов можно объяснить структурными изменениями гидроксиапатита, вызванными воздействием условий ЭИПС, при этом варьирование температуры перехода можно объяснить влиянием приложенного давления.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках

научного проекта № 16-33-60172 мол_а_дк.

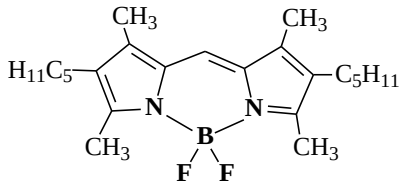
Спектрально-флуоресцентные свойства алкилзамещенного BODIPY в полимерной пленке на основе полиметилметакрилата

Бумагина Н.А.[1], Калягин А.А.[2]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
E-mail: nad@isc-ras.ru

Гибридные материалы на основе различных по природе полимеров, допированных люминофорами, находят все большее применение в качестве активных сред в перестраиваемых лазерах, датчиков температуры и др. Активные среды перестраиваемых лазеров на основе допированных люминофорами твердотельных полимерных матриц или пленок имеют значительные преимущества в сравнении с жидкими средами.

Интенсивные хромофорные и флуоресцентные свойства BODIPY, наряду с высокими фотохимической и термической стабильностью, выгодно отличают эти красители от многих известных люминофоров (кумариновых, родаминовых и др.) и открывают широкие перспективы их практического применения.

С целью создания новых материалов с практически-значимыми свойствами получена серия полимерных пленок из полиметилметакрилата (ПММА), допированных 1,3,5,7-тетраметил-2,6-дипентил-BODIPY. В докладе обсуждаются спектрально-флуоресцентные свойства, изученные для серии пленок, содержащих разные концентрации красителя.



Пленки получены путем отливки на стеклянную подложку исходного раствора BODIPY с варьируемой концентрацией от $6\cdot10^{-6}$ до $1\cdot10^{-3}$ моль/л в хлороформе и постоянной концентрацией ПММА ($9.1\cdot10^{-5}$ моль/л). Пленки сушили при комнатной температуре в течение 12 ч для удаления растворителя.

ЭСП BODIPY в составе пленок имеют такой же характер, как ЭСП растворов: высокоинтенсивная S^0–S^1 полоса с максимумом при λ_{max} 532 нм и низкоинтенсивная уширенная S^0–S^2 полоса при 377–382 нм. Увеличение концентрации красителя в пленках сопровождается линейным ростом оптической плотности и не влияет на положение максимумов полос ЭСП, что свидетельствует об отсутствии ассоциации молекул красителя в рассмотренном концентрационном диапазоне.

В спектрах флуоресценции при содержании в исходном растворе от $6\cdot10^{-6}$ до $5\cdot10^{-5}$ моль/л BODIPY наблюдается значительный (в >7 раз) рост интенсивности. При бóльших концентрациях красителя наблюдается уменьшение интенсивности флуоресценции и большой батохромный (>25 нм) сдвиг, вследствие реабсорбции.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках

научного проекта № 16-33-00611 мол_а.

Функциональные покрытия смешанными оксидами $Ti/Ti_nO_m \cdot M_xO_y$ (M = Zn, Zr) для фотокатализа

Быканова В.В.
Институт вычислительного моделирования СО РАН,
Красноярск, Россия
E-mail: foggymorning1@rambler.ru

Одним из наиболее исследуемых полупроводниковых материалов для применения в фотокаталитических процессах является оксид титана (IV). Основные методы получения (золь-гель технология, гидролиз титансодержащих солей, химическое осаждение из газовой фазы и т.п.) позволяют получать фотокаталитически активные пленки и покрытия, что является обоснованным с технологической точки зрения; вместе с тем, указанные методы характеризуются достаточно большими временными и энергетическими затратами, использованием токсичных органических прекурсоров. Данные предпосылки определили цель настоящей работы – синтез смешанных покрытий на основе оксида титана на металлических носителях с последующим тестированием свойств в модельных реакциях фотокаталитического окисления азокрасителя метилового оранжевого и фенола. Формирование смешанных оксидных покрытий состава $Ti/Ti_nO_m \cdot M_xO_y$ (M = Zn, Zr) проводили методом анодного оксидирования сплава титана ВТ1-0 из водных растворов электролитов на основе гидроксида калия, пирофосфата калия и серной кислоты в интервале концентраций 5–100 г/дм^3 и оксидов цинка или циркония, в гальваностатическом режиме при плотности тока 0,5-1,5 А/дм^2 и напряжении до 60 В, продолжительность обработки составляла 60 мин, температура электролита 25°С. Морфологию поверхности и элементный состав материалов определяли методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, рельеф поверхности изучали методом атомно-силовой зондовой микроскопии. Анализ фотокаталитических свойств в реакциях окисления метилового оранжевого и фенола под действием УФ-облучения проводили фотоколориметрическим методом.

Результаты исследований позволили установить, что наибольшую фотокаталитическую активность как в процессах разложения красителя, так и фенола проявляют покрытия с содержанием допирующего вещества 2,6 и 2,1% масс. цинка и циркония, соответственно. На основании полученных хронограмм было изучено влияние параметров процесса (исходная концентрация компонентов электролита, концентрация допантов в составе покрытий, а также концентрация растворов метилового оранжевого и фенола) на активность покрытий. Изучение кинетики процессов позволило определить константы реакций фотокаталитической деструкции и энергию активации

процесса, а также рассчитать фактор синергизма для смешанных покрытий.

Синтез и функциональные свойства мембран на основе покрытых углеродом нановолокон Al_2O_3

Быканова В.В. [1], Лебедев Д.В.[1], Солодовниченко В.С.[1], Шиверский А.В.[1,2], Симунин М.М.[1,2], Парфенов В.А.[3], Рыжков И.И.[1]
[1]*Институт вычислительного моделирования СО РАН, Красноярск, Россия*
[2]*Красноярский научный центр СО РАН, Красноярск, Россия*
[3]*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия*
E-mail: foggymorning1@rambler.ru

Мембранные методы опреснения и очистки воды являются одними из наиболее динамично развивающихся и универсальных, а также технологически простых и экономически целесообразных. Основные методы получения неорганических мембран (спекание порошков, золь-гель технология, осаждение из газовой фазы и т.п.) позволяют синтезировать материалы с высокими показателями селективности; вместе с тем, не всегда существует возможность управления размером и распределением пор. Данные предпосылки определили цель настоящей работы – синтез керамических мембран на основе нановолокон Al_2O_3 и тестирование их ионоселективных свойств в процессе разделения водных растворов хлорида калия, а также в процессе нанофильтрации красителей метилового оранжевого и метиленового голубого.

Формирование мембран состава $C@Al_2O_3$ проводили из γ–фазы оксида алюминия (Nafen, ANF Technologies) с дальнейшим нанесением слоя углерода на полученные материалы методом CVD согласно методике [1]. Морфологию поверхности мембран определяли методами растровой электронной микроскопии, текстурные характеристики изучали методом низкотемпературной адсорбции азота. Анализ ионоселективных свойств в процессе разделения водных растворов KCl проводили потенциометрическим методом, наличие нанофильтрационных свойств устанавливали визуальным методом.

Результаты исследований показали, что полученные мембраны имеют однородную поверхность со слоем углерода до 2 нм на нановолокнах и характеризуются удельной площадью поверхности 107 $м^2г^{-1}$ и пористостью 62%. Изучение ионной селективности позволило установить, что мембраны $C@Al_2O_3$ проявляют анионселективные свойства. На основании полученных данных была определена объемная плотность фиксированного заряда на основе модели Теорелла–Мейера–Сиверса, проницаемость по воде, а также рассчитаны числа переноса и пермселективность мембран. Исследование разделительных свойств материалов в модельных процессах нанофильтрации анионного и катионного красителей показало принципиальную возможность применения мембран $C@Al_2O_3$ для очистки воды.

Исследование выполнено за счет гранта РНФ, проект 15–19–10017.

Список литературы

[1] Лебедев Д.В., Шиверский А.В., Симунин М.М., Солодовниченко В.С., Парфенов В.А., Быканова В.В., Хартов С.В., Рыжков И.И. // Мембраны и

мембранные технологии. 2017. № 2, принято к печати.

Влияние многослойных углеродных нанотрубок на электропроводность растворов сульфата цинка

Вавилов Е.С., Ковалев И.Н., Бирюков А.И.
Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
E-mail: prozerber@mail.ru

В настоящее время ведется интенсивное исследование электрофизических свойств многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) в связи с возможностью их применения в различных областях науки и техники. Электропроводность таких нанотрубок является одним из самых важных свойств для прикладного использования. [1].

В данной работе представлены результаты исследования влияния модифицированных МУНТ, полученных способом [2], на электропроводность растворов сульфата цинка. Углеродные нанотрубки обработали по специально разработанной методике химическими реагентами. Модифицированные нанотрубки диспергировали в растворах сульфата цинка различной концентрации и измеряли электропроводность (рис 1.).

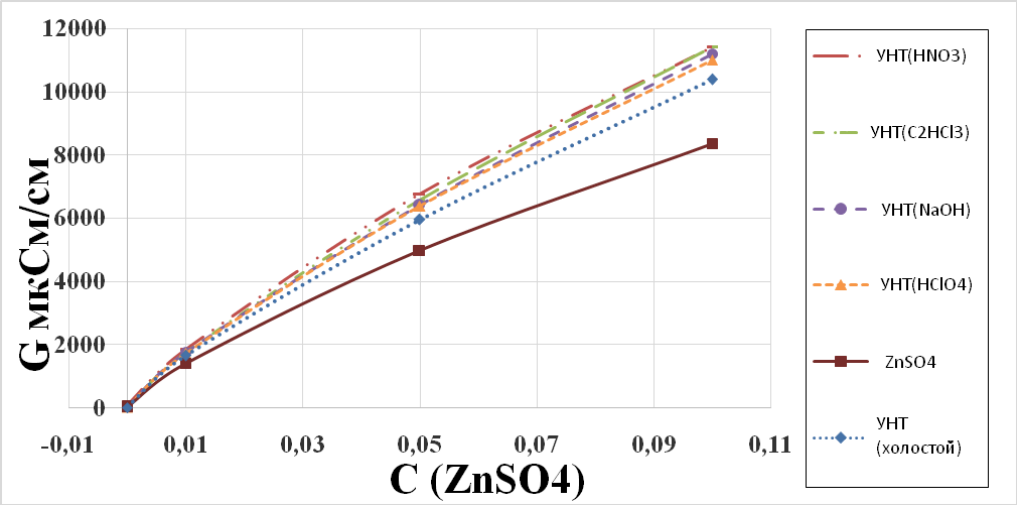


Рис. 1.Зависимость электропроводности растворов сульфата цинка от модифицированных УНТ.

Из полученных результатов видно, что введение МУНТ в растворы сульфата цинка увеличивает удельную электропроводность примерно на 2 мСм/см. Химическая обработка нанотрубок увеличивает электропроводность на 1 мСм/см. Однако разница в видах обработки не значительна.

Список литературы.

[1] Sergey D.Borodanov, Anatoly I.Romanenko, Olga B.Anikeeva//Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics 2011, 4(2), 143–148

[2] Е. С. Вавилов. Влияние условий синтеза на морфологию получаемых углеродных материалов. / Вавилов Е. С., Ковалев И. Н. // Бутлеровские сообщения – 2015 г. – т. 44 - № 12 – с. 196 – 198.

Модификация эластомерных материалов фосфорборазотсодержащими соединениями

Варфоломеева С.П., Каблов В.Ф., Кейбал Н.А., Руденко К.Ю.
Волжский политехнический институт (филиал)
ФГБОУ «Волгоградский государственный технический университет»
Волжский, Россия
E-mail: sveta.varfolomeeva.95@mail.ru

В наше время ряд ведущих отраслей промышленности, таких как строительство, автомобильная промышленность, самолето-, судо- и приборостроение, химическая, электротехническая и радиотехническая отрасли промышленности предъявляют особые требования к эксплуатационным свойствам полимерных композиций [1].

Введение модифицирующих добавок является одним из самых распространенных способов создания полимерных композиций с улучшенным комплексом эксплуатационных и различных технологических свойств.

Целью работы является разработка высокоэффективного модификатора, содержащего функционально - активные группы и исследование его влияния на адгезионные и огнетеплозащитные свойства эластомеров.

Нами был проведен синтез и изучены некоторые свойства фосфорборазотсодержащей модифицирующей добавки (ФЭДА–2) на основе эпоксидной диановой смолы ЭД–20, анилина и фосфорборсодержащего олигомера. Было выявлено, что наличие в составе разработанных модификаторов атомов P, B, N позволяет прогнозировать эффективность полифункционального действия, в том числе огнетеплозащитных свойств, при использовании указанных модификаторов в эластомерных материалах.

Рис. 1. Внешний вид образца ФЭДА-2.

Таким образом, показана возможность использования, разработанного фосфорборазотсодержащего модификатора ФЭДА-2 в рецептуре резиновой смеси в качестве тепло- огнезащитной добавки, при сохранении физико-механических свойств резин. Также установлено, что полученный продукт может быть использован в качестве модифицирующей добавки для улучшения адгезионных свойств эластомерных композиций.

Список литературы

[1] Кочнев А.М., Галибеев С.С. // Модификация полимеров: монография / Казань, 2008. – 533 с.

Влияние ультразвукового метода иммобилизации гуминовой кислоты на горелую породу

Жакина А.Х., Василец Е.П., Рапиков А.Р.
ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», Караганда, Казахстан
E-mail: vassilets88@mail.ru

Важным и ценным продуктом химической переработки углей и отходов угледобычи являются гуминовые кислоты, относящиеся к перспективным востребованным веществам многофункционального назначения, успешно внедряемых в различных отраслях народного хозяйства. Перспективность практического использования гуминовых веществ в Казахстане определяется наличием значительных запасов углей для их производства. Гуминовые кислоты – это основа многих материалов для охраны окружающей среды.

Известно, что выветрелые угли Шубаркольского месторождения обладают высокой степенью окисленности и содержат в своем составе кислородсодержащие группы. На их основе стало возможным создание серии гуминовых, гуминоминеральных, гуминополимерных сорбентов, обладающих сорбционными свойствами. Представляло интерес привлечение новых методов их синтеза с целью интенсификации как процессов их получения, так процессов сорбции и повышения эксплуатационных свойств. К числу малоизученных и перспективных методов интенсификации технологических процессов получения гуминовых веществ и их композиций относятся использования ультразвуковых колебаний. Из литературных источников известно, что применение ультразвука позволит значительно сократить время проведения реакций, увеличить выход и качественные показатели конечных продуктов. Поэтому разработка получения гуминовых композиционных материалов на основе отходов угледобычи с применением физических методов воздействия для создания высокоэффективных и доступных реагентов многоцелевого назначения продолжает оставаться актуальной.

Нами для получения гуминовых кислот использованы природноокисленные угли Шубаркольского месторождения, запасы которых в регионе значительны. На их основе получены гуминовые кислоты. В качестве неорганической матрицы для иммобилизации гуминовых кислот использованы горелые породы из терриконов Карагандинского угольного бассейна, относящиеся к отходам угледобычи и совершенно неизученными в качестве носителей.

Отмечено положительное влияние ультразвукового метода иммобилизации гуминовых веществ на горелую породу. Исходные и полученные вещества: горелые породы, окисленные угли, гуминовые кислоты, а также гуминоминеральные композиты, были охарактеризованы данными элементного и химического анализа, спектрального и функционального анализа, определением зольности и влажности, методами дериватографии, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, атомно-эмиссионной спектрометрии, растровой электронной микроскопии, кондуктометрии и потенциометрии.

Работа выполнена при поддержке программы 0004ПЦФ-14 МОН РК.

Динамика сорбции рения импрегнатом, содержащим триалкиламин

Вацура Ф.Я., Веселова О.А., Трошкина И.Д.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: vatsura_aye@mail.ru

Для извлечения рения, важнейшего стратегического металла, применяют сорбционный метод с использованием как сильно-, так слабоосновных анионитов [1]. Рений – наименее распространенный элемент, промышленные растворы отличаются его низким содержанием. На первой стадии сорбционного концентрирования получаются элюаты с концентрацией рения, не позволяющей осуществлять экстракционный передел. Вторая операция сорбции может быть реализована с использованием материалов, позволяющих не только сконцентрировать, но и перечистить рениевые растворы, например, импрегнатов, совмещающих свойства экстрагентов и сорбентов.

Цель работы – получение динамических характеристик сорбции рения импрегнатом, содержащим триалкиламин (ТАА). Выходные кривые сорбции получали при различных скоростях пропускания раствора (0,5-3,0 $см^3$/мин.), полученные динамические характеристики представлены в табл. 1.

Таблица 1. Динамические характеристики сорбции рения импрегнатом-ТАА при различных режимах ее проведения.

Раствор	Скорость пропускания раствора, $см^3$/мин	Емкость импрегната до проскока, мг/г	Полная динамическая обменная емкость, мг/г	Количество удельных объемов раствора до полного насыщения импрегната
Re − 0,1 г/$дм^3$, pH 2	0,5	32,3	78,1	800
	1	16,1	71,9	848
	3	8,1	71,6	960

Как видно из табл. 1, при более низкой скорости пропускания требуется меньшее количество удельных объемов раствора до полного насыщения импрегната рением. Установлено, что полная динамическая обменная емкость по рению (78,1 мг/г, табл. 1) близка к значению полной обменной емкости, полученной в статических условиях (79,0 мг/г). С увеличением скорости пропускания раствора значения емкости импрегната-ТАА до проскока и полной динамической обменной емкости по рению уменьшаются.

Работа частично проведена при финансировании Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.580.21.0004 от 19.08.2015 г. (идентификационный номер проекта RFMEFI58015X0004).

Список литературы

[1] Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. М.: ООО «Галлея-Принт», 2015. 329 с.

Особенности реологического поведения гипсовых суспензий в присутствии сополимеров метакриловой кислоты

Вершинина Е.А.[1], Анисимова С.В.[2], Емельянов Д.Н.[1]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2] *Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: anisimovasv@yandex.ru

Направленное изменение свойств гипсовых суспензий является актуальным в технологиях производства строительных материалов на основе гипсовых вяжущих. Ранее установлено влияние водорастворимых полимеров и сополимеров акриловой кислоты на возникновение гидратных новообразований сульфата кальция с проявлением как ускорения, так и замедления процессов [1]. В настоящих исследованиях изучено влияние введения промышленно выпускаемых сополимеров (СПЛ) метакриловой кислоты (МАК) на реологические свойства формуемых смесей при соблюдении водогипсового отношения В/Г=0,6.

Объектом исследований являлся строительный гипс марки Г-6 II Б производства Пешеланского гипсового завода. В качестве полимерных добавок, вводимых в количестве от 0,02 до 0,2% к гипсу, использовались СПЛ акриловых мономеров с содержанием МАК от 30 до 70 мол. %, имеющие различные температуры стеклования (T_g) в диапазоне от + 5 до +70°С. СПЛ МАК, синтезированные методом эмульсионной полимеризации, применялись непосредственно в виде полимерных водных дисперсий, имеющих pH 3-5, и в виде водорастворимых Na-солей, полученных при нейтрализации исходных дисперсий до pH 7-8 раствором NaOH. Полимерные добавки вводились в воду для затворения гипса. Для проведения испытаний приготовленная гипсовая суспензия помещалась в измерительный стакан ротационного вискозиметра Реотест (измерительный цилиндр Н, градиент скорости сдвига 9 и 27 $с^{-1}$) и измерения начинались строго через 3 минуты с момента затворения вяжущего водой, а далее производились через каждую минуту до фиксирования момента начала схватывания гипса.

Установлено, что значения динамической вязкости приготовленных гипсовых суспензий и продолжительность их «жизни» определяются видом СПЛ, содержанием МАК в его составе, формой введения и количеством вводимого СПЛ к гипсу. Суспензии в присутствии СПЛ с высокой T_g характеризуются повышенной текучестью суспензий, сохраняемой до схватывания. Замедление или ускорение схватывания гипса в присутствии СПЛ объяснено вкладом полимера в кристаллообразование. Изученные явления могут быть учтены в технологиях переработки гипсовых вяжущих

Список литературы

[1] Анисимова С.В., Коршунов А.Е., Емельянов Д.Н. // Строительные материалы. 2016. №7. С. 25-30.

Комплексные соединения для защиты эластомерных материалов от старения

Высочинская О.А., Самохвалова И.О., Спиридонова М.П., Пучков А.Ф.
Волжский политехнический институт (филиал)
ФГБОУ «Волгоградский государственный технический университет»
Волжский, Россия
E-mail: olga8654@mail.ru

Каучуки и резиновые изделия при хранении и эксплуатации находятся под постоянным воздействием внешних факторов (света, кислорода воздуха, озона, высоких температур). В результате происходит старение, которое приводит к ухудшению их физико-механических свойств, что приводит к уменьшению срока эксплуатации материалов.

Исследования о возможном применении расплавов противостарителей представляют всё больший интерес в последнее время.

В настоящее время основными и широко используемыми противостарителями технических и шинных резин являются ацетонанил и N-изопропил-N-фенил-n-фенилендиамин (IPPD). Наиболее эффективному из них IPPD присущ непроизводительный расход вследствие высокой диффузионной активности с последующей сублимацией с поверхности изделий. Иначе говоря, он не способен обеспечить длительную защиту от старения. Применение новых противостарителей, получаемых с помощью синтеза, не всегда экономически оправдано.

Актуальность исследования обусловлена тем, что комплексные соединения, полученные на основе эвтектических расплавов, могут обеспечить более эффективную защиту вулканизатов от старения, чем составляющие компоненты, введенные в каучук по отдельности или в виде механической смеси, и отвечают требованиям рынка и производства.

ε –капролактаму относится исключительная роль при проведении физико-химических процессов в расплаве с органическими и неорганическими ингредиентами эластомерных композиций.

Было установлено, что ε-капролактаму можно отдать первостепенное значение в формировании эвтектических расплавов с относительно низкой температурой плавления

Установлено, что увеличение степени сродства композиционного сплава с каучуком уменьшает диффузионную активность компонентов сплава, способствуя, тем самым более длительной защите резин от термоокислительного старения.

Список литературы

[1] Пучков, А. Ф. Использование для защиты эластомеров противостарителей в виде их эвтектических сплавов// А.Ф. Пучков, С.В. Туренко, В.Ф. Каблов // Современные наукоемкие технологии. –2005. – № 8. – С. 17–20.

Синтез и свойства сложноэфирных водных полиуретановых дисперсий

Голованова К.В., Табачков А.А., Зенитова Л.А.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: k.v.golovanova@gmail.com

В условиях импортозамещения, ужесточения мирового законодательства к содержанию органических растворителей в рецептурах ЛКМ, клеев и герметиков, а также непрерывного развития промышленности [1] важной задачей является разработка конкурентоспособных отечественных покрытий и клеев, отвечающих мировых экологическим требованиям. К таким продуктам относятся водные полиуретановые дисперсии (ВПД).

За последние 25 лет ВПД получили признание как материалы с высокими эксплуатационными характеристиками и большой добавленной стоимостью. В зависимости от сферы применения продукта на основе ВПД, его ежегодные темпы роста составляют от 8 до 12 % [3].

В результате проведенных НИР синтезированы стабильные наноструктурные ВПД без использования растворителей, более технологически простым энергосберегающим способом. В качестве объектов исследования выбраны дисперсии на основе сложных полиэфиров (ПБА, П6БА, П6), ароматического диизоцианата – 2,4-толуилендиизоцианата(ТДИ), удлинителя макроцепи – 1,6-гександиола(ГД), ионогенного агента – 2,2-бис(гидроксиметил)пропионовой кислоты(ДМПК) и нейтрализующего карбоксильные группы диметилэтаноламина(ДМЭА). Состав и коллоидно-физические свойства полученных дисперсий представлены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства сложноэфирных водных полиуретановых дисперсий.

Состав	Содержание жесткого сегмента, %	Доля сухого вещества, %	Вязкость, mPa×c	pH	Размер частиц, нм
П6БА+ТДИ+ГД+ДМПК+ДМЭА	23,8	50±3%	390	7,4	100±20
П6+ТДИ+ГД+ДМПК+ДМЭА	23,5	50±3%	294	7,4	90±20
ПБА+ТДИ+ГД+ДМПК+ДМЭА	24,6	50±3%	265	7,5	50±15

Коммерциализация предлагаемой энергосберегающей технологии (отсутствие стадии отгонки растворителя) позволит производить широкий спектр наноструктурных покрытий, клеев и пропитывающих составов.

Список литературы

[1] Ульрих Майер-Вестус, Полиуретаны. Покрытия, клеи, герметики. - М.: Пэйнт-Медиа, 2009. – 400с.

[2] Помешкина Н. Передовые технологии в изготовлении полиуретановых дисперсии.// «III-междунар. конф. химический бизнес в России: риски и возможности»: Тез.доклад.-Москва. 2003г. – С. 88-89.

Получение пористых материалов на основе хитозана методом инверсии фаз

Голубчиков Д.О.[1], Отвагина К.В.[2], Сазанова Т.С.[2], Воротынцев И.В.[2]
[1]*МАОУ лицей №82, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: goldan2000@yandex.ru

Интенсивное развитие науки и техники требует непрерывного совершенствования и создания новых функциональных материалов. Перспективным подходом к решению этих задач является синтез и модификация высокомолекулярных соединений различного состава и строения. Однако, транспортные, физико-механические, поверхностные и другие свойства материала зависят не только от химической природы полимера, но и от технологии его получения. Метод инверсии фаз широко применяется для получения пористых пленок, которые находят применение в качестве мембран для разделения жидких и газовых сред. В литературе широко освещены вопросы получения пористых материалов методом инверсии фаз на основе ацетата целлюлозы, полиакрилонитрила, полиэфирсульфона и др. В этой работе метод инверсии фаз впервые распространен на сополимеры хитозана (ХТЗ) с виниловыми мономерами.

Цель работы состояла в разработке метода получения пористых материалов на основе сополимеров ХТЗ и изучении структуры поверхности полученных материалов методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Растворы сополимеров ХТЗ были предоставлены лабораторией мембранных и каталитических процессов, НГТУ. Мембранные материалы были получены методом полива с последующей обработкой образца нерастворителями различной силы. Порообразование контролировали методом АСМ на сканирующем зондовом микроскопе SPM-9700 (Shimadzu, Япония) в полуконтактном режиме. Были подобраны оптимальные условия получения пористых пленочных материалов на основе ХТЗ. Установлено, что химическая природа синтетической части сополимера оказывает значительное влияние на процесс формирования пор.

Без применения метода инверсии фаз С применением метода инверсии фаз

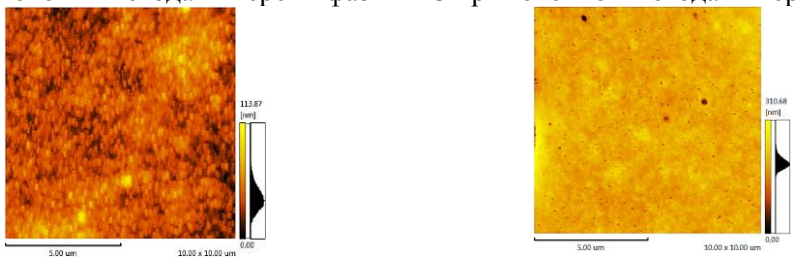


Рис.1. АСМ снимки материалов, полученных различными способами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 15-19-10057.

Повышение эффективности теплозащитного материала с помощью элементорганического модификатора, обработанного коллоидной кремнекислотой

Гордеева Е.В., Новопольцева О.М., Каблов В.Ф., Кейбал Н.А.
Волжский политехнический институт (филиал)
ФГБОУ «Волгоградский государственный технический университет»
Волжский, Россия
E-mail: miss.helena2016@mail.ru

Конструкционные материалы, работающие в условиях воздействия высоких температур должны сохранять свои эксплуатационные свойства длительное время. Для повышения эффективности теплозащитных материалов (ТЗМ) применяют наполнители и модификаторы, в том числе элементорганические, а также другие добавки, обеспечивающие высокую теплостойкость эластомера. В работе показано возможность использования модифицированного фосфор-бор-азотсодержащего олигомера (ФЭДА) в качестве теплозащитной добавки.

Целью работы является снижение слеживаемости элементорганического модификатора путем его обработки различными марками коллоидной кремнекислоты; изучение влияния обработанного модификатора на физико-механические и теплофизические характеристики вулканизатов.

Проводимые ранее исследования показали, что при введении ФЭДА в состав эластомерной композиции приводит к образованию равномерного мелкопористого коксового слоя на поверхности материала, что значительно увеличивает теплостойкость композиции. Однако в процессе хранения ФЭДА слеживается, введение его в состав теплозащитного материала затрудняется, а эффективность последнего снижается.

Для устранения этого недостатка предложено модифицировать ФЭДА высокодисперсным наполнителем. Модификация осуществлялась диоксидом кремния при массовом соотношении диоксид кремния: ФЭДА = 1:1 (ФЭМ). Дополнительно проводилась физико-химическая модификация путем обработки продукта СВЧ-излучением (ФЭМВ).

Результатом модификации является снижение слеживаемости модификатора. Кроме того, на поверхности ТЗМ, содержащего ФЭМ и ФЭМВ, образуется коксовый слой с более равномерной пористой структурой. Полученный результат может объясняться уменьшением степени дисперсности и улучшением распределения обработанного продукта в эластомерной матрице.

Список литературы

[1] Элементоорганические олигомерные модификаторы эластомерных композиций / В.Ф. Каблов [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. № 14. С. 59-60.

Влияние температуры на эффективность очистки отработанных красильных растворов алюмосиликатами

Григорьева А.И.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: alina230_@bk.ru

На кафедре ХТВМ ИГХТУ проводятся исследования по использованию синтетических и природных алюмосиликатов в отделочном производстве текстильной отрасли.

Разработан деструкционно-адсорбционный метод очистки отработанных красильных растворов, основанный на разрушении красителей пероксидом водорода в присутствии природных глинистых минералов [1]. При этом алюмосиликаты, обладая уникальными сорбционными свойствами и, кроме того, содержащие в качестве примесей соединения поливалентных металлов, катализируют разложение перекиси по радикальному механизму и одновременно сорбируют продукты деструкции красителей.

Способы очистки сточных вод с применением пероксида водорода достаточно известны. Разрушая красители, окислитель обесцвечивает их, однако продукты реакции могут быть не менее токсичны, чем исходное вещество. Поскольку эти соединения в большинстве своем бесцветны, присутствие их в растворе фиксируется методом УФ-спектроскопии.

В работе использовались природные глинистые материалы, отличающиеся месторождением, составом и наличием примесей, обуславливающими их характеристики. Объектами исследования служили красители, которые наиболее часто применяются в текстильно-отделочном производстве - активные, прямые, кислотные.

В ходе проведенных исследований отметили, что далеко не все красители деструктируют до безопасных веществ при комнатной температуре. Легче всего удаляются из отработанных растворов прямые красители. Для полного разрушения активных и кислотных требуется нагрев до 40-60 ^{o}C, что подтверждается данными спектрофотометрических исследований. Наиболее активно процесс идет в присутствии алюмосиликатов, содержащих примеси соединений железа (до 40 %), при этом в полной мере проявляется роль алюмосиликатов как эффективных сорбентов, способствующих удалению неразрушенного красителя из зоны реакции. Результатом исследований явился выбор оптимальных температурных условий полного удаления красителей и продуктов их окислительной деструкции.

Руководители: Шарнина Л.В.,Владимирцева Е.Л.

Список литературы

[1] Владимирцева Е.Л., Шарнина Л.В., Вельбой М.А., Нуруллина Г.Н. Деструкционно-адсорбционный метод очистки растворов от активных красителей Вестник Казанского технологического университета 2014.- Т.17, № 6.-59-62.

Исследование нефтеемкости волокнистого сорбента на основе полиэтилена

Гулая Ю.В., Дорожкин В.П., Руденко А.А., Ярыгин Д.В., Дворницин А.А., Череватюк Г.В., Лим Л.А.
Дальневосточный федеральный университет г. Владивосток, Россия

Загрязнение гидросферы нефтью и нефтепродуктами является одной из глобальных экологических проблем. Технологический уклад современного мира таков, что утечки нефтепродуктов и нефти практически неизбежны, так как являются не только результатом аварий и стихийных бедствий, но и неизбежными эксплуатационными потерями. В этой связи создание и функционирование системы эффективных средств и методов борьбы с нефтяным загрязнением является актуальной задачей.

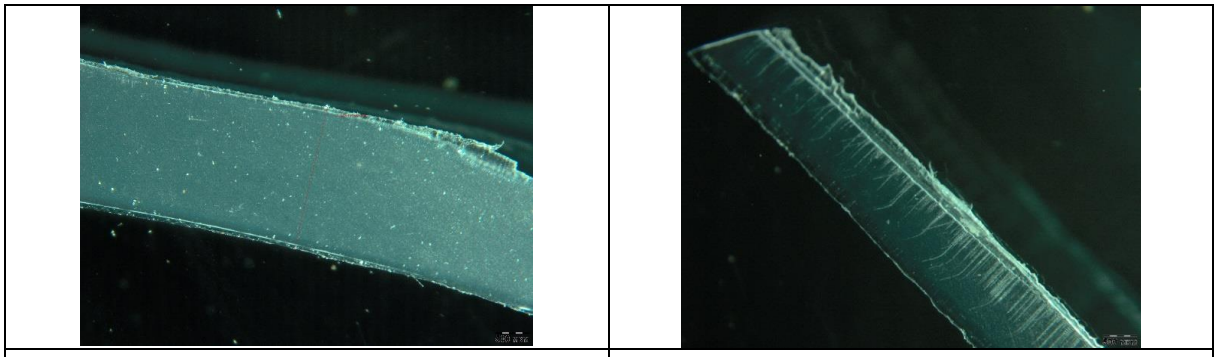
В комплексе материалов и технических средств по очистке акваторий от нефтяного загрязнения особое место занимают сорбенты. К настоящему моменту разработано большое количество нефтесорбентов: минерального (перлит, вермикулит, угли, сажа), растительного (торф, опилки, солома, лузга) и даже животного (очес шерсти, волосы) происхождения. Однако бесспорно наиболее эффективными являются сорбенты из синтетических полимерных материалов [1]. Наибольшее распространение получили нетканые полимерные материалы на основе полипропилена, сочетающие высокую нефтеемкость, гидрофобность, технологичность с приемлемыми ценовыми показателями. Намного меньшее распространение получили сорбенты на основе полиэтилена, несмотря на то, что полиэтилен является самым крупнотоннажным и дешевым полимером в мире. Вероятно, это связано с тем что полиэтилен, как правило, применяется для производства пленки и литьевых изделий, а, следовательно, технологии производства волокон из полиэтилена мало распространены. В то же время технологии производства пленочных материалов из полиэтилена отличаются большим разнообразием и производительностью и позволяют получать пленочные материалы в широком ассортименте с толщинами от 5 до 300-400 мкм. При этом для производства пленки широко используется вторичное (более дешевое) сырье.

В данном исследовании полимерные волокнистые нефтесорбенты были получены из двух видов пленки из полиэтилена (ПЭ) высокого давления с помощью резака (триммера KW-triO 3925). Параметры нарезанного из ПЭ пленки волокна ("лапши") приведены в Таблице 1. Плотность полиэтилена приняли равной 0,92 г/см^3 (усреднено, по [2]).

Таблица 1. Параметры ПЭ пленки и волокна из нее.

Образец	Поверхностная плотность, г/м^2	Расчетная толщина пленки, мкм	Ширина волокна, мкм	Расчетная площадь 1 г волокна, м^2
1 (Толстая)	66,86	72,8	2160	0,015
2 (Тонкая)	17,94	19,5	630	0,056

Поверхность ПЭ волокна ("лапши") для образцов 1 и 2 была исследована методом оптической микроскопии при помощи микроскопа Olympus-SZX2-ILLT с увеличением до 1200-крат с использованием программного обеспечения Stream Basic. Установлено, что поверхность обоих образцов (см. Рис. 1) ровная, гладкая, без пор и трещин, однако края по линии обреза имеют сложный рельеф, что вероятно связано с особенностями режущего инструмента. На поверхности образца 2 имеются царапины, оставленные режущей кромкой триммера.



а б

Рисунок 1. Микрофотография единичного волокна образца 1 (а) и 2 (б).

Общую площадь поверхности волокон в образце массой 1 г рассчитывали, как величину обратную поверхностной плотности, без учета прибавки неопределенной величины, обусловленной неровностью обрезанного края.

Нефтеемкость определялась для следующих видов нефтепродуктов: дизельного топлива зимнего (ДТз) [3], масла моторного М-8В [4], нефть Витязь месторождения Сахалин-2 [5] и, как в условиях их сорбции в чистом виде, так и виде слоя толщиной 2 мм на поверхности воды (W-тест) по модифицированной методике ASTM F 726-99, как описано в [6]. Для каждого вида нефтепродукта опыт проводился 5 раз с массой навески ПЭ сорбента в 1 г. Результаты приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Сорбционная емкость образцов в отношении чистого нефтепродукта (Н, г/г) и в условиях W-теста (W, г/г).

Образец	М-8В		ДТз		Нефть Сахалин-2	
	Н	W	Н	W	Н	W
1	8,85	7,82	5,36	4,54	3,95	4,59
2	18,89	22,01	16,55	16,65	15,97	16,01

Из полученных данных видно, что для нефтеемкость в условиях W-теста и при сорбции чистого нефтепродукта отличается незначительно для обоих образцов. Но при том, что площадь адгезионной поверхности для образца 2 больше почти в четыре раза, наблюдается всего лишь двукратное увеличение нефтеемкости по сравнению с образцом 1. Данный факт невозможно объяснить в рамках простой модели адгезии нефтепродукта к поверхности гидрофобного материала, тем более что волокнистый сорбционный материал имел достаточно

рыхлую структуру, обеспечивающую свободный доступ нефтепродукта к поверхности. Вероятно, имеют место когезионные эффекты "слипания" нефтепродукта на поверхности и образования объемных армированных структур "жидкость – твердое тело".

Таким образом, определены значения нефтеемкости для нарезанного волокна из полиэтиленовой пленки, установлено, что данный нефтесорбент не снижает сорбционной емкости по нефти и нефтепродуктам в условиях разлива на поверхности воды. Значения нефтеемкости для ПЭВД волокна толщиной 20 мкм выше, чем у товарных полипропиленовых сорбентов.

Список литературы

[1] Сироткина, Е. Е. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов / Е. Е. Сироткина, Л. Л. Новоселова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т.13, Вып. 3. – С. 359-377.
[2] ГОСТ 16337-77. Полиэтилен высокого давления. – Введ. 01.01.1979. – М.: Изд-во стандартов, 1979. – 69 с.
[3] ГОСТ Р 55475-2013. Топливо дизельное зимнее и арктическое депарафинированное. Технические условия. – Введ. 01.07.2014. – М.: Изд-во стандартов, 2014. – 12 с.
[4] ГОСТ 10541-78. Масла моторные универсальные и для автомобильных карбюраторных двигателей. – Введ. 01.01.1980. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 7с.
[5] ГОСТ Р 51858-2002. Нефть. Общие технические условия. – Введ. 01.07.2002 – М.: Изд-во стандартов, 2002. – 11с.
[6] Изучение состава и свойств отходов этикеточного флекса для применения в качестве нефтяного сорбента / В. П. Дорожкин, Л. А. Лим, В. А. Реутов, А. В., Ануфриев, А. М. Заболотная // Молодой ученый. – 2016. – № 9. – С. 443-449.

Исследование сорбционной емкости полипропиленового волокна по отношению к нефтепродуктам

Дворницин А.А., Дорожкин В.П., Руденко А.А., Ярыгин Д.В., Гулая Ю.В., Череватюк Г.В., Лим Л.А.
Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

Аварийные разливы нефти и нефтепродуктов представляют большую угрозу для природных экосистем, как морских, так и пресноводных. Ликвидация их последствий в РФ проводится в соответствии с [1, 2] в виде комплекса мероприятий организационного и технического характера с использованием специальных материалов и технических средств. Как в России, так и во всем мире, одним из важнейших этапов ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов является применение нефтесорбентов.

Весьма перспективным является применение сорбентов на основе синтетических полимеров. Особенно широкое применение в качестве

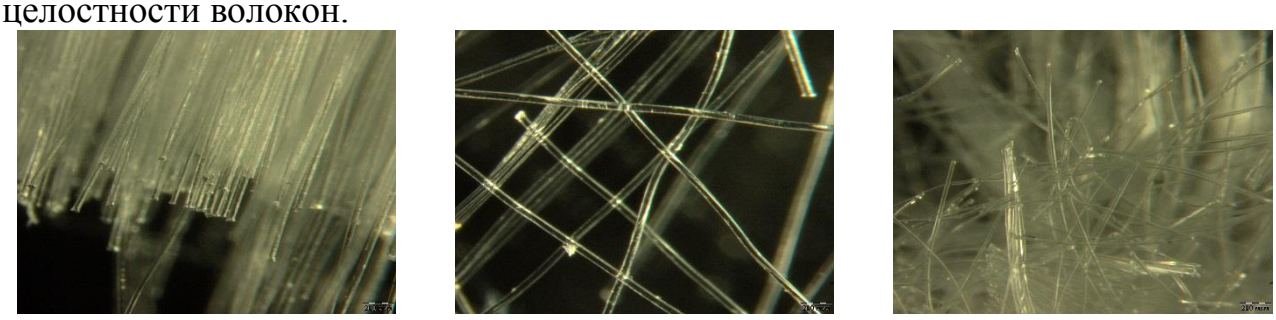
нефтесорбентов получили нетканые волокнистые материалы на основе полипропилена, которые выгодно отличаются от других видов сорбентов по целому ряду свойств: высокие значения нефтеемкости и скорости поглощения нефти, относительная дешевизна и доступность, нетребовательность к условиям хранения, возможность многократного использования, гидрофобность, технологичность применения, простота утилизации использованного сорбента.

В данной работе изучены сорбционные свойства полипропиленового волокна (фибры) по отношению к трем видам нефтепродуктов. Для исследования были использованы два образца полипропиленового волокна, линейные размеры которых приведены в Таблице 1. Измерение диаметра фиброволокна производилось при помощи микроскопа Olympus-SZX2-ILLT с увеличением до 1200-крат с использованием программного обеспечения Stream Basic. Установлено, что поверхность обоих видов волокон (см. Рис. 1) ровная, гладкая, без глубоких пор, трещин или иных неровностей. Общую площадь поверхности волокон в образце массой 1 г рассчитывали как произведение количества волокон в 1 г полипропилена на площадь единичного волокна. За площадь поверхности единичного волокна принимали площадь цилиндра с линейными размерами, указанными в Таблице 1, без учета площади торцевых сторон. Плотность полипропилена приняли равной 0,905 г/см^3 (усредненно, по [3]).

Таблица 1. Параметры образцов полипропиленового волокна.

Обозначение образца	Длина, мм	Диаметр, мкм	Площадь поверхности, мм^2/г
ППФ-12	12	40	11045
ППФ-22	2,2	20	22100

Нефтеемкость определялась для следующих видов нефтепродуктов: масла моторного М-8В [4], масла индустриального И-40А [5] и дизельного топлива летнего (ДТл) как в условиях их сорбции в чистом виде, так и виде слоя толщиной 2 мм на поверхности воды (W-тест) по модифицированной методике ASTM F 726-99, как описано в [6]. Так как образец ППФ-12 представлен в виде отрезков волокон, уложенных в упорядоченные, плотные, не связанные пучки, исследование его нефтеемкости проводили как в нативном виде, так и после разупорядочивания пучков вручную ("распушения"), без нарушения целостности волокон.



а б в

Рисунок 1. Микрофотографии фиброволокна: а – ППФ-12 в жгутах; б – ППФ-12, распушенное; в – ППФ-12.

Для каждого вида нефтепродукта опыт проводился 5 раз с массой навески сорбента в 1 г. Результаты приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Сорбционная емкость образцов в отношении чистого нефтепродукта (Н, г/г) и в условиях W-теста (W, г/г).

Образец	М-8В		И-40А		ДТл	
	Н	W	Н	W	Н	W
ППФ-12	7,98	6,22	7,65	4,94	7,89	5,59
ППФ-12 (распушенное)	17,76	15,74	11,2	12,81	14,81	13,91
ППФ-22	9,03	8,69	8,77	8,36	10,56	8,93

Из экспериментальных данных видно, что нефтеемкость при поглощении нефтепродуктов с поверхности воды в условиях W-теста, на 5-15 % меньше, чем при взаимодействии сорбента с чистым нефтепродуктом. Наибольшая депрессия наблюдается для дизельного топлива.

Интересно, что при «распушении» ПП фиброволокна длиной 12 мм нефтеемкость увеличивается в среднем на 122%, а при условиях W- теста на 154 %. При том, что при двукратноем увеличениеи площади адсорбционной поверхности для той же массы сорбента ППФ-22, нефтеемкость увеличивается всего на 15 %.

Следовательно, можно предположить, что механизм поглощения нефтепродукта волокнистым ПП сорбентом не является чисто адгезионным (связан не только с величиной площади адсорбирующей поверхности). Большое значение имеют когезионные эффекты, связанные с образованием объемных армированных структур типа "жидкость – твердое тело", что открывает интересные перспективы для повышения емкости непористых нефтесорбентов.

Список литературы

[1] Постановление Правительства Российской Федерации от 15 апреля 2002 г. № 240 "О порядке организации мероприятий по предупреждению и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на территории Российской Федерации"

[2] Постановление Правительства Российской Федерации от 21 августа 2000 г. № 613 "О неотложных мерах по предупреждению и ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов"

[3] ГОСТ 26996-86. Полипропилен и сополимеры пропилена. – Введ. 01.01.1988. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 36 с.

[4] ГОСТ 10541-78. Масла моторные универсальные и для автомобильных карбюраторных двигателей. – Введ. 01.01.1980. – М. : Изд-во стандартов, 1995. – 7 с.

[5] ГОСТ 20799-88. Масла индустриальные. Технические условия. – Введ. 01.01.90 – М.: Изд-во стандартов, 2000. – 8 с.

[6] Изучение состава и свойств отходов этикеточного флекса для применения в качестве нефтяного сорбента / В. П. Дорожкин, Л. А. Лим, В. А. Реутов, А. В., Ануфриев, А. М. Заболотная // Молодой ученый. – 2016. – № 9. – С. 443-449.

Изучение осветляющей способности технических лигнинов и продуктов их химической модификации для очистки сточных вод

Ефрюшин Д.Д., Шуткина Д.А.
ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», Барнаул, Россия
E-mail: vadandral@mail.ru

Использование материалов с высокой адсорбционной активностью является одним из наиболее эффективных методов очистки сточных вод от различных органических загрязнителей, в том числе и красителей.

В данной работе изучена адсорбция на примере катионного красителя метиленового голубого на адсорбентах, полученных путем химической модификации технических лигнинов (сульфатного и гидролизного) [1].

В качестве адсорбентов были выбраны исходные сульфатный (СЛ) и гидролизный лигнины (ГЛ), а также продукты их взаимодействия с системой «карбоновая кислота–тионилхлорид–толуол–H_2SO_4» (кислоты: уксусная (ГЛ/СЛ-УК), валериановая (ГЛ/СЛ-ВК), пальмитиновая (ГЛ/ СЛ-ПК). Адсорбцию метиленового голубого проводили по стандартной методике [2].

Таблица 1. Основные свойства адсорбентов на основе технических лигнинов.

Показатель	Продукты на основе гидролизного лигнина				Продукты на основе сульфатного лигнина			
	ГЛ	ГЛ-УК	ГЛ-ВК	ГЛ-ПК	СЛ	СЛ-УК	СЛ-ВК	СЛ-ПК
Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г	132	137	130	120	132	155	140	118
Удельная поверхность, $м^2/г$	49,6	51,4	-	45,2	49,6	58,4	-	44,2

На основании полученных данных следует, что сульфатный и гидролизный лигнин, а также продукты их химической модификации, обладают высокой адсорбционной активностью по метиленовому голубому. Уменьшение адсорбционной активности продуктов модифицирования от уксусной кислоты к пальмитиновой связано с гидрофобностью синтезированных производных лигнина с высшими карбоновыми кислотами.

Список литературы

[1] Ефрюшин, Д.Д. Ацилирование технических лигнинов системой «карбоновая кислота – тионилхлорид – серная кислота» в среде толуола / Д.Д. Ефрюшин, В.В. Коньшин // Materiały X Międzynarodowej naukowi-praktycznej konferencji «Nauka i inowacja - 2014» Volume 10. Matematyka. Fizyka. Nowoczesne informacyjne technologie. Budownictwo i architektura. Chemia i chemiczne technologie: Przemyśl. Nauka i studia. – 2014. - С. 61-63

[2] ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1988. 22 с.

Возможности получения гибких, пластичных керамических материалов на основе минералоподобных структур силикатного и фосфатного характера. Моделирование, получение, изучение механических, физических и химических свойств

Захарова А.А., Михайлов Д.А., Орлова А.И., Болдин М.С., Сахаров Н.В., Белкин О.А., Шотин С.В., Нохрин А.В.
ННГУ им. Н.И. Лобачевского и НИФТИ ННГУ, г. Нижний Новгород
E-mail: annazahar17@mail.ru

Используемая на данный момент технология консолидирования – остекловывание фракционированных РАО – позволяет решить ряд принципиальных вопросов: возможность совместной переработки и безопасного хранения разных по агрегатному состоянию и изотопному составу РАО; безопасность хранения вследствие применения нескольких «барьеров защиты» на всех этапах процесса; большая пропускная способность предприятий по переработке; отлаженность технологии; минимализация влияния «ядерного тепла» на сохранность контейнера с РАО. Однако существует и ряд недостатков технологии: многократное увеличение объёма РАО в процессе консолидации; ограниченность химического и изотопного состава РАО, которые могут быть утилизированы в рамках одного процесса; загрязнение большого количества воды и использование опасных химических веществ; термодинамическая и фазовая неустойчивость матрицы и др.; отсутствие достаточной механической прочности матрицы.

Авторы данного исследования предполагают использование в качестве матрицы для консолидации фракционированных РАО керамических материалов на основе минералоподобных неорганических соединений. Для получения и эксплуатации таких систем указанные недостатки не характерны.

Однако в условиях экстремальных физических и тепловых нагрузок и в коррозионно-активных средах выявляется самый важный недостаток таких композитов – отсутствие пластичности, гибкости, и, как следствие, хрупкость при внешних воздействиях.

В научном мире [1-2] и промышленности [3] интерес к проблеме создания гибких (пластичных) керамик крайне велик. Однако зачастую применяются композиционные материалы на основе органической полимерной подложки (обладают существенными ограничениями по эксплуатационным условиям), либо полифазные, гетерогенные керметы (керамо-металлические композиты).

В рамках данной работы исследуется вопрос кристаллохимического моделирования минералоподобных составов основы (имитирующих структуру минерала итаколумита [4]), получения порошков (золь-гель и твердофазный метод) и керамики (Spark Plasma Sintering-технология). Изучаются механические, физические и химические свойства соединений на основе силикатов и фосфатов оксидного и солевого характера.

Проведённые исследования показали, что варьирование состава материала основы с применением принципов изоморфизма позволяет воздействовать на микроструктуру получаемых керамик, физические и химические свойства. Для всех изученных комбинаций композитных керамик получены значения микротвёрдости, трещиностойкости, определён фазовый состав.

Полученные результаты свидетельствуют о пластичном характере деформационных изменений в исследуемых керамиках.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда: грант РНФ, Проект 16-13-10464 «Перспективные керамические материалы с улучшенными и регулируемыми служебными характеристиками: разработка, синтез, изучение», 2016-2018 гг.

Список литературы

[1] B. R. Lawn, N. P. Padture, H. Cai, F. Guiberteau. Making Ceramics Ductile // Science. 1994. V. 263. P. 1114–1116..

[2] J. Pelleg. Mechanical properties of ceramics. Chapter 2: Ductile ceramics // Solid Mechanics and Its Applications. 2014. P. 765.

[3] Пат. WO/2014/150147 США. Flexible ceramic matrix composite seal / A.J. Lazur, Rolls-Royce Corp; опубл. 25.09.2014. Sealing Technology. 2015. V. 2015, I. 8. P. 14 – 15.

[4] I. Sato, Y. Ichikawa, J. Sakanoue et al. Flexible ceramics in the system $KZr_2(PO_4)_3$–$KAlSi_2O_6$ prepared by mimicking the microstructure of itacolumite // J. Am. Ceram. Soc.. 2008. V. 91, I. 2. P. 607–610.

Меланины – перспективные природные противостарители эластомеров и эластомерных композиций

Звада А.А., Новопольцева О.М., Каблов В.Ф., Грачева Н.В.
Волжский политехнический институт (филиал)
ФГБОУ «Волгоградский государственный технический университет»
Волжский, Россия
E-mail: zvada.stasia@yandex.ru

В области химии в последнее время идет поиск и разработка новых методов защиты экологии, в которых использовались бы преимущественно возобновляемое сырье и энергия, методов, не дающих загрязнений, не используемых токсичные или опасные реагенты и растворители при производстве и применении химических продуктов. Этим и объясняется все возрастающий интерес к природному, в частности к растительному, сырью, изучению его химического состава, способов переработки и применения.

Сотрудниками кафедры ПЭБЖ ВолгГТУ совместно с сотрудниками кафедры ВТПЭ ВПИ ведутся исследования по получению меланинов из природного сырья и применения их в качестве противостарителей в составе резиновых смесей на основе каучуков общего назначения, применяемых для изготовления медицинских изделий, изделий для пищевой промышленности и др [1, 2]. Выявлено, что меланины являются более эффективными

антиоксидантами для каучуков общего назначения, в частности бутадиенметилстирольного каучука СКМС-30АРКМ-15, чем широко применяемый в резиновой промышленности противостаритель фенольного типа агидол-2. Индукционное время окисления, определенное методом ДСК, при замене агидола-2 на меланины увеличивается с 3,9 до 7,3 мин. Установлено, что с введением меланинов физико-механические показатели практически не меняются, а изменение показателей после старения улучшаются практически на 20 % при замене агидола-2 на меланины.

Список литературы

[1] Грачева, Н.В. Способ получения меланина из лузги подсолнечника и исследование его антиоксидантной активности / Н.В. Грачева, В.Ф. Желтобрюхов // Вестник Казанского технологического университета – т. 19 – Казань: КНИТУ, 2016 - № 5. – С.154-157.

[2] Краснова, Т.С. Исследование природных полимеров меланинов гриба *Inonotus obliquus* (чага) в качестве противостарителей каучуков общего назначения / Т.С. Краснова, О.М. Новопольцева, Н.В. Грачева // Тезисы докладов XXV Менделеевской конференции молодых ученых (19 –25 апреля 2015 г., Томск) – М: Издательство «Национальное образование», 2015 – С. 121.

Анализ сублимационных свойств дисперсных красителей для переводной печати

Зеленкова Т.Н., Козлова О.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: ovk-56@mail.ru

Как известно склонность дисперсных красителей к сублимации зависит от химического строения красителей, степени дисперсности, характера кристаллической формы. В работе проведен анализ данных для ряда дисперсных красителей, используемых при разработке композиций и технологий термопереводной печати (см. таблицу).

Таблица. Дисперсные красители для текстильных материалов.

Наименование дисперсного красителя	М. масса	Коэффициент диффузии при (215±5)°С, Д·10^{-9} ,$см^2$ /с	Устойчивость окраски к сублимации при Т=210° С
желтый 63 п/э	259	9,3	3-4/2
желтый 53 п/э	308	6,8	-
желтый 43 п/э	683	14,4	4/3
оранжевый 2К п/э	323	16,5	-
алый Ж п/э	314	15,4	3-4/1-2
алый п/э	320	12,3	-
фиолетовый К п/э	238	8,4	3с/2
розовый 2С п/э	331	16,0	4с/2
синий 5К п/э	284	14,0	4/3
синий З п/э	268	8,1	-
красный 2С	239	9,8	-3с/1-2

Как можно видеть с ростом молекулярной массы, снижением степени дисперсности и повышением энергии кристаллической решетки устойчивость красителей к сублимации повышается.

Приведенные выше свойства, а также данные по химической структуре изучаемых красителей, позволили выделить ряд наиболее эффективных с точки зрения их сублимационной активности и пригодности для переводной термопечати по текстильным материалам. Это красный 2С, синий 5К п/э, желтый 63 п/э, которые обеспечивают и хороший перенос красителя в волокно, и могут составить основу триады красителей для расширения гаммы окрасок.

С целью расширения гаммы цветов и создания отечественных композиций печатной краски для переводной бумаги на основе триады основных цветов ПГЖ проведены исследования по оценке их совместимости. При изменении температурно-временных условий переноса красителя в волокно показателем совместимости красителей можно считать неизменность такого показателя, как цветовой тон. В системе CIELAB найдено местоположение цветов, полученных с выкрасок, и построены цветовые линии, прямолинейность которых указывает на хорошую совместимость красителей.

Получение композитов на подложках пористого кремния с биметаллическими наночастицами платиновых металлов

Зенченко В.О., Яштулов Н.А.
Московский технологический университет (МИТХТ), Москва, Россия
E-mail: vitaly@mitht.ru

В топливных элементах наночастицы платины выполняют роль катализатора, на котором протекают реакции. Получение наночастиц Pt и Pd проводилось методом синтеза в обратных эмульсиях, сущность которого заключается в формировании обратно-мицеллярных пулов, которые представляет из себя «нанореакторы», в которых происходит процесс восстановления и агрегации ионов металлов. Формирование обратных эмульсий происходило в среде апротонного растворителя (н-гептана) с использованием ионогенного ПАВ (АОТ) и водного раствора солей платиновых металлов (K_2PtCl_4 и $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$). В качестве восстановителя использовался тетраборат натрия ($NaBH_4$). Размер получаемых наночастиц возможно контролировать путем изменения степени солюбилизации ($\omega=[H_2O]/[AOT]$). В данной работе, ω варьировалась от 1,5 до 8. [1 ,2]

Для равномерного распределения мицелл по поверхности и в глубине пор образца, получение композитов производилось методом пропитки обратно-эмульсионным раствором пластин пористого кремния (ПК) со степенью пористости 52%. Далее образец подвергался отжигу, промывке и сушке для удаления мицеллярной оболочки с поверхности наночастиц. Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) была определена

электрокаталитическая активность композитов (ESA) и средний диаметр наночастиц (табл. 1). Было установлено, что все образцы проявляют достаточно высокую электрокаталитическую активность при одинаковой загрузке платиновых металлов. Наибольшие характеристики показали образцы с меньшим диаметром наночастиц.

Таблица 1. Результаты ЦВА образцов Pt-Pd на ПК при различных ω.

Степень солюбилизаии (ω)	ESA, $м^2/г$	Средний диаметр наночастиц, нм
1,5	110	1,2
3,0	102	1,9
5,0	75	2,2
8,0	64	2,7

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (грант № 16-38-00871-мол_а).

Список литературы

[1] Yashtulov N.A., Zenchenko V.O., Lebedeva M.V., Samojlov V.M., Karimov O.Kh., Flid V.R.// Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. № 1. P.133-138.
[2] Noh J.H., Meijboom R. // Journal of Colloid and Interface Science. 2014. V. 415. P. 57-69.

Структура и транспортные свойства $Bi_3Nb_{1-x}Er(In)_xO_{7\pm\Delta}$

Казанцева А.Д., Маленьких Ю.А., Каймиева О.С.
Уральский федеральный университет имени Первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: alisa_kazantseva@rambler.ru

Изучение сложных оксидов на базе оксида висмута (Bi_2O_3), проявляющих интересные каталитические, магнитные и электропроводящие свойства является перспективным как с точки зрения фундаментальной, так и прикладной науки. Исследование замещенных ниобатов висмута является одним из направлений модифицирования свойств Bi_2O_3, для получения стабильных высокопроводящих кислородных проводников со структурой δ-Bi_2O_3. Фаза δ-Bi_2O_3 со структурой флюорита устойчива только в узком температурном интервале (730-825°C) и может быть стабилизирована при комнатной температуре путём замещения висмута различными катионами.

Образцы твердых растворов состава $Bi_3Nb_{1-x}Er(In)_xO_{7-x}$ (где x=0.1-1.0, Δx=0.1) были синтезированы по стандартной керамической технологии в температурном интервале 600-850°C. Аттестация порошкообразных образцов была проведена при помощи рентгенофазового анализа, по результатам было установлено, что область существования твердых растворов $Bi_3Nb_{1-x}Er_xO_{7-x}$ со стороны Bi_3NbO_7 с кубической структурой (пр. гр. *Fm*-3*m*) ограничена x=0-0.4,

область твердых растворов на основе сложного оксида висмута-эрбия Bi_3ErO_6 при x>0.70 (обозначим ее как δ-фаза). Для серии $Bi_3Nb_{1-x}In_xO_{7-x}$ область гомогенности ограничена значением x=0.2, и твердые растворы кристаллизуются так же в кубической симметрии. Данные результаты были подтверждены растровой электронной микроскопией. Получены данные по размерам частиц и плотности спекания керамики. Проверку образцов на наличие структурных фазовых переходов проводили методами дифференциально-сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа.

В работе проведена аттестация электропроводящих свойств полученных твердых растворов. Исследование температурной зависимости электропроводности проводили в интервале температур 850-300°С в режиме охлаждения методом импедансной спектроскопии. Измерения проводились двухконтактным методом с платиновыми электродами на предварительно подготовленных спеченных брикетах. Рассчитанные из импедансных измерений данные по общей электропроводности представлены в виде графиков температурной зависимости электропроводности. Общий вид температурных зависимостей электропроводности для изучаемых ниобатов висмута является типичным для ионных проводников, на зависимостях -lg(σ)–1000/T исследованных соединений отсутствуют перегибы, что подтверждает отсутствие фазовых переходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №16-33-00390.

Люминесценция застеклованных пленок на основе анизометричных комплексов европия(III)

Карякин М.Е., Закарьяева А.Т., Молостова Е.Ю., Князев А.А.
ФГБОУ ВПО «КНИТУ», г. Казань, Россия
Email: belgesto@list.ru

В настоящее время большое количество исследовательских групп занимаются синтезом и исследованием координационных соединений европия, которые могут быть востребованы в качестве эффективных красных излучателей. Особое внимание привлекают комплексы европия на основе смешанных лигандов, общей формулы $LnDK_3L$, где DK – представляет собой анион β-дикетоната, а L – основание Льюиса. Такое сочетание лигандов позволяет заполнить всё координационное окружение иона лантаноида и получить стабильные и нейтральные комплексы.

В работе были синтезированы и исследованы комплексы Eu(III) на основе анизометричного аналога β-дикетона дибензоилметана (DBM) с различными производными 1,10-фенантролина, 2,2-бипиридина и фосфиноксида (рис. 1).

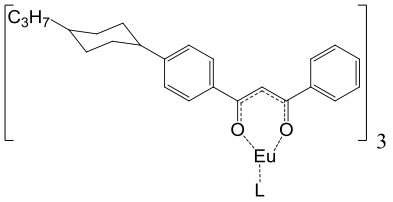
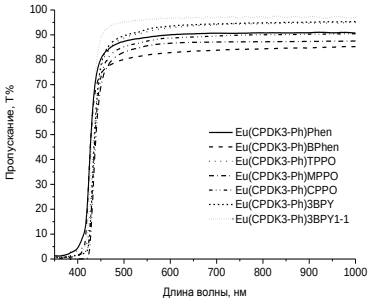
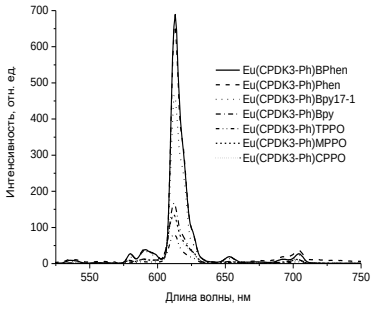


Рис. 1. Структура комплексов европия.



а



б

Рис. 2. Спектры светопропускания (а) и люминесценции (б) комплексов европия с различными основаниями Льюиса.

Установлено, что комплексы при охлаждении из изотропной фазы стекловались с образованием оптически прозрачных пленок (рис.2 а), демонстрирующих эффективную красную люминесценцию (рис.2 б), интенсивность которой зависела от типа основания Льюиса. Такие материалы являются перспективными для использования в различных оптоэлектронных устройствах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента № МД-6102.2016.3.

Исследование влияния условий осаждения на скорость фильтрации фторида неодима

Касимова Р.Е., Машковцев М.А., Щетинский А.В., Харина Е.А., Берескина П.А., Бакшеев Е.О., Буйначев С.В.
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: renatakasimova@gmail.com

Традиционно фторид неодима для металлотермического восстановления получают осаждением из водных растворов, однако при этом формируется высокодисперсная суспензия, разделить фазы которой возможно только центрифугированием. Для разделения фаз фильтрацией необходимо увеличить средний размер частиц суспензии. Основными факторами, определяющими размер образующихся в процессе осаждения частиц, являются степень местного пересыщения и заряд поверхности. Поскольку заряд поверхности складывается из избытка противоионов и недостатка коионов в растворе, то мольное соотношение ионов фтора и неодима в реакционном объеме определяет заряд [1].

Цель работы состоит в исследовании влияния мольного соотношения ионов фтора и неодима в реакционном объеме в процессе осаждения на скорость фильтрации полученного NdF_3.

Осаждение проводили из водных растворов путем одновременной подачи растворов хлорида неодима и плавиковой кислоты в общий реакционный объем. Мольное соотношение ионов фтора и неодима в реакционном объеме устанавливали путем настройки скорости подачи растворов. Исследовали диапазон мольных соотношений от 1:2,7 до 1:3,6. Образец сравнения синтезировали методом «прямого» осаждения.

Для определения скорости фильтрации использовали вакуум-фильтр и бумагу «синяя лента» (размер пор 3-5 мкм). Скорость фильтрации определили как объем фильтрата, проходящий за единицу времени через единицу фильтровальной поверхности.

Образец сравнения полностью проходил через фильтр, по данным лазерной дифракции средний размер частиц 0,3 мкм. На рисунке 1 представлена зависимость времени фильтрации от мольного соотношения. Наилучшие показатели достигнуты при мольном соотношении ионов неодима и фтора 1:3,3.

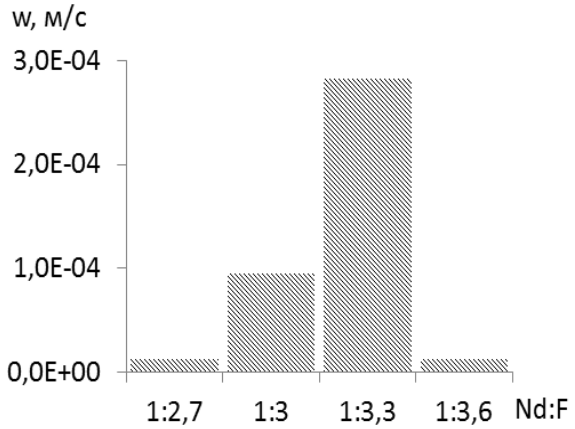


Рис. 1. Зависимость скорости фильтрации w от мольного соотношения.

Таким образом, осаждение путем одновременной подачи прекурсоров позволяет получить фильтрующиеся суспензии в отличие от метода «прямого» осаждения, а при мольном соотношении в диапазоне от 1:3 до 1:3,3 достигается наибольшая скорость фильтрации.

Список литературы

[1] Фридрихсберг Д.А. // Курс коллоидной химии. СПб.: Химия, 1984. С. 24-25, 182-183.

Кинетика сорбции тяжелых металлов гранулированными синтетическими неорганическими ионообменниками

Касимов А.Т., Чернышев С.В., Трошкина И.Д.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: www.kasimov@mail.ru

При переработке сбросных и технологических растворов предприятий различного профиля актуальной является задача селективного извлечения ионов тяжёлых металлов, загрязняющих окружающую среду. Для выделения их из разбавленных растворов наиболее эффективен сорбционный метод. Синтетические смолы, используемые для реализации этого метода, обладают низкой селективностью, а применяемые гранулированные неорганические ионообменники [1] – низкой механической прочностью, отсутствием их эффективной регенерации и трудностями, возникающими при загрузке в сорбционное оборудование и выгрузке из него сорбентов.

Цель работы – получение кинетических характеристик сорбции ионов железа, никеля, меди неорганическими ионообменниками, на основе ферро- и феррицианидов и сульфидов, внедрёнными в матрицу ионообменных смол.

Эксперименты проводили в статических условиях при комнатной температуре из минерализованных растворов, в диапазоне pH 1 ÷ 7.

Интегральные кинетические кривые сорбции тяжелых металлов имеют характерную выпуклую форму. Анализ полученных в работе кинетических данных показывает, что как емкостные, так и кинетические свойства ионитов при сорбции ионов тяжёлых металлов зависят от технологии подготовки воздушно-сухих форм сорбентов к извлечению ионов металлов, солевого состава растворов.

Для обработки кинетических данных использованы известные модели псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка и Еловича [2, 3], позволяющие выявить вклад стадии химического взаимодействия в процесс сорбции. На основе проделанной работы определены группы сорбируемых элементов для каждого вида неорганического ионообменника и оптимальные условия подготовки сорбентов определенной группы для извлечения ионов металлов из растворов.

Работа проведена при финансировании Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.580.21.0004 от 19.08.2015 г. (идентификационный номер проекта RFMEFI58015X0004).

Список литературы

[1] Амфлетт Ч. Неорганические иониты. М.: Изд-во Мир, 1966. 189 с.
[2] Lagergren S. // Kung Sven Veten Hand. 1898. Vol. 24:1. Pp. 39-45.
[3] Ho Y.S. // J. of Hazardous Materials. 2006. Vol. B136. Pp. 681-689.

Тонкослойные покрытия на основе полых неорганических микросфер и полиакрилового связующего

Киреева Ю.Г.
Владимирский государственный университет имени А. Г. и Н. Г. Столетовых, Владимир, Россия
E-mail: yulia.kireeva.96@mail.ru

В настоящее время во всех индустриально развитых странах широкое распространение получили сферопластики, представляющие собой сферический наполнитель, скрепленный полимерной матрицей. Одной из разновидностей сферопластиков являются тонкослойные теплоизолирующие покрытия [ТТП], представляющие собой композиционные материалы, где полые микросферы скреплены полимерным связующим [1]. Благодаря наличию газовой фазы, они характеризуются пониженным коэффициентом теплопроводности. Наличие пустотелых частиц обеспечивают им малую плотность, повышенную прочность, пониженный коэффициент теплового расширения.

Для проведения исследований была использована наиболее распространенная акриловая водная дисперсия МБМ-5С. В качестве полых микросфер использовались полые стеклянные микросферы МС-А9 группа А1 ТУ 6-48-108-94, представляющие собой инертные, сферические частицы, наполненные воздухом и полые керамические микросферы, получаемые путем флотации дымовых выбросов ТЭС, работающих на твердом топливе [2].

Коэффициент теплопроводности определялся в динамическом режиме по ГОСТ 23630.2 на приборе ИТ- λ-400.

Теплоемкость определялась по методу динамического калориметра по ГОСТ 23630.1 на приборе ИТ-С-400, коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР) по ГОСТ 15173.

Проведенные исследования показали реальную возможность использования тонкослойных теплоизолирующих покрытия создания на основе полиакриловых эмульсий и стеклянных микросфер с хорошими эксплуатационными характеристиками.

Список литературы

[1] В.Ю. Чухланов, О.Г. Селиванов, Н.В. Чухланова. Термическая устойчивость высоконаполненных сферопластиков на основе полидиметилсилоксанового связующего и проблемы ее повышения// Химическая технология. 2015. Т. 16. №12. С. 635-640.

[2] Chukhlanov V.Y., Kriushenko S.S., Chukhlanova N.V. Elastic polyurethane foams modified by tetraethoxysilane //Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2015. Т. 49. № 4. С. 518-522.

Синтез, структура и аттестация низкосимметричных молибдатов висмута $Bi_{13-x}A_xMo_{5-y}B_yO_{34\pm\delta}$ (A-Mn, Ba; B-V, W)

Климова А.В., Аришина К.В., Михайловская З.А.
Уральский Федеральный университет им. Б. Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Россия
E-mail: bbgiyongchy@gmail.com

Работа посвящена исследованию процессов получения и свойств кислородно-ионных проводников на основе молибдата висмута $Bi_{13}Mo_5O_{34\pm\delta}$. Матричное соединение содержит колончатые фрагменты $[Bi_{12}O_{14}]_n^{8n+}$, ориентированные вдоль оси *y*, окруженные кислородно-молибденовыми полиэдрами и изолированными ионами висмута (рис. 1). $Bi_{13}Mo_5O_{34\pm\delta}$ кристаллизуется в триклинной симметрии, переходя при 310°С в устойчивую моноклинную модификацию, проявляет себя как перспективный одномерный кислородно-ионный проводник.

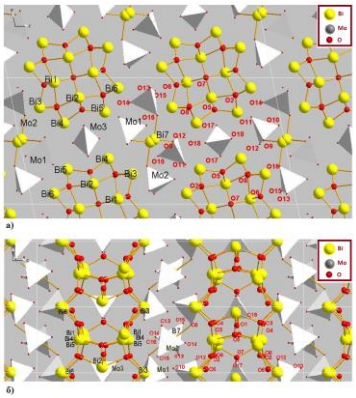


Рис.1. Структура $Bi_{13}Mo_5O_{34\pm\delta}$.

В настоящей работе получены соединения состава: $Bi_{12.8}Ba_{0.2}Mo_{5-y}W_yO_{34.5\pm\delta}$ ($y \leq 0.7$, $\Delta y=0.1$); $Bi_{13-x}Ba_xMo_{4.6}W_{0.4}O_{34.5\pm\delta}$ ($x \leq 0.5$, $\Delta x=0.1$); $Bi_{12.7}Mn_{0.3}Mo_{5-y}V_yO_{34.5\pm\delta}$ ($y \leq 0.5$, $\Delta y=0.1$), $Bi_{13-x}Mn_xMo_{5-y}V_yO_{34.5\pm\delta}$ ($x \leq 0.5$, $\Delta x=0.1$), определены их структурные особенности и свойства.

Образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии в две стадии (550°С-закалка, 880°С), фазовый состав контролировали методом РФА. Определены рентгеноструктурные характеристики замещенных молибдатов висмута. Твердые растворы состава $Bi_{12.8}Ba_{0.2}Mo_{5-y}W_yO_{34.5\pm\delta}$ кристаллизуются в моноклинной модификации до концентрации допанта *y* ≤0.5, образцы серии $Bi_{12.7}Mn_{0.3}Mo_{5-y}V_yO_{34.5\pm\delta}$ однофазны и кристаллизуются в моноклинной симметрии до *x* ≤0.4. Изучена морфология и состав поверхности брикетов и порошков методами растровой электронной микроскопии и лазерного светорассеяния. Исследования температурной зависимости электропроводности проводили в интервале температур 850-300°С в режиме охлаждения методом импедансной спектроскопии. Наблюдается заметное увеличение электропроводности по сравнению с матричным соединением.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-33-60026 и гранта Президента МК-7979.2016.3.

Исследование состава и различных характеристик клея ПВА и его компонентов

Княжицкий Д.А.[1], Захарычев Е.А.[2]
[1] *Школа юного исследователя Института прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: knyazhitskiy_01@mail.ru
[2] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: zakharychev@list.ru

Нынешние тенденции в дизайне и архитектуре претерпевают многочисленные изменения. В последние годы наблюдается возрождение интереса к природным материалам, одним из которых является дерево. Склеивание древесины – один из важнейших этапов работы с этим материалом. Однако одни технологии его производства и обработки устарели и являются недостаточно эффективными и экологичными, другие – сложны и дорогостоящи. Также стоит острая проблема импортозамещения – вследствие сложившейся экономической ситуации многие необходимые составы, производимые зарубежными компаниями, стали недоступны широкому кругу потребителей.

Объект нашего исследования – поливинилацетатный клей, чаще именуемый ПВА – наиболее доступное и универсальное средство, применяющееся при склеивании древесины, имеет ряд недостатков, таких как низкая эластичность, отсутствие водостойкости и способность к отделению от склеиваемый поверхностей.

В ходе этого исследования сделана попытка добиться улучшения эксплуатационных характеристик клея ПВА, изменяя состав клея. Первый этап работы – подбор оптимального пластификатора – добавки, изменяющей эластичность и водостойкость клеевого покрытия – и его концентрации и исследование его физико-механических характеристик. Также проведена гравиметрия – испытание испаряемости пластификатора при различных температурах и создание клея, отвечающего поставленным критериям.

Сведения, полученные в этом исследовании, могут быть использованы для производства клея, используемого во многих отраслях промышленности и строительстве, а также могут послужить основой для дальнейших изысканий в этой области.

Разработка эффективной моющей композиции на базе отечественных ПАВ для промывки колорированных текстильных материалов

Кружилина И.М., Белокурова О.А., Одинцова О.И.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

В процессах колорирования текстильных материалов важная роль отводится операции промывки. От того, насколько качественно проведена эта операция, во многом зависят колористические и прочностные показатели получаемых окрасок. Вместе с тем, во многих случаях именно операция промывки является «узким» местом, сдерживающим возможности повышения качества колорирования. В связи с этим совершенствование технологии промывки тканей после колорирования является актуальной задачей. Наиболее перспективным решением проблемы повышения эффективности этого процесса является интенсификация промывки за счет применения современных текстильно-вспомогательных веществ.

Целью настоящего исследования явилась разработка эффективного препарата для промывки целлюлозных материалов, колорированных активными красителями.

В качестве основных объектов исследования были выбраны новые продукты ООО «Завод синтанолов», г. Дзержинск Нижегородской обл. (Сульфоэтоксилаты жирных спиртов марок Б1 и Б3, синтанолы марок БВ, АЛМ-5, АЛМ-7, АЛМ-10, Синтанор 5-09-11, Стенор 80 и другие). Исследования проводились с использованием хлопчатобумажных тканей, окрашенных активными красителями по одностадийному термофиксационному способу. Определена скорость десорбции активного ярко-красного 5СХ и активного бирюзового 2ЗТ в промывные ванны при температурах 40°С, 60°С и 90°С. Показано, что максимальное количество красителя десорбируется в промывную ванну с текстильного материала при использовании производных жирных спиртов со степенью оксиэтилирования равной 7-10.

Исследована эффективность введения добавок различных текстильно-вспомогательных веществ (Трилон А, мочевина и др.) для интенсификации процесса промывки текстильных материалов, окрашенных активными красителями. В соответствии с выбранными критериями оценки ПАВ (моющая способность, степень десорбции красителя с текстильного материала, пенообразование раствора ПАВ, устойчивость окрасок промытых тканей к мокрым обработкам) обоснованы составы моющих композиций, обеспечивающие высокое качество промывки окрашенных тканей.

Созданные композиции могут быть рекомендованы к использованию на текстильных предприятиях в качестве моющего препарата для промывки текстильных материалов, колорированных активными красителями.

Разработка эластомерного теплозащитного материала, содержащего каолиновое волокно

Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Кочетков В.Г., Крюкова Д.А.
Волжский политехнический институт (филиал)
ФГБОУ «Волгоградский государственный технический университет»
Волжский, Россия
E-mail: dasha.antarius@yandex.ru

В настоящее время изделия из эластомерных композиций находят широкое применение в различных областях промышленности, включая производство авиационно-космической и ракетной техники. Такие изделия могут подвергаться воздействию повышенных температур, из-за чего конструкционные материалы быстро утрачивают эксплуатационные свойства.

Одним из перспективных направлений решения данной проблемы является использование волокнистых наполнителей.

Целью работы является создание эластомерных теплозащитных материалов на основе этиленпропилендиенового каучука, содержащих каолиновое волокно, и исследование влияния дозировки наполнителя на стойкость эластомерных композиций к тепловым воздействиям.

Огнетеплозащитные свойства оценивали по скорости прогрева образцов материала при высокотемпературном нагреве.

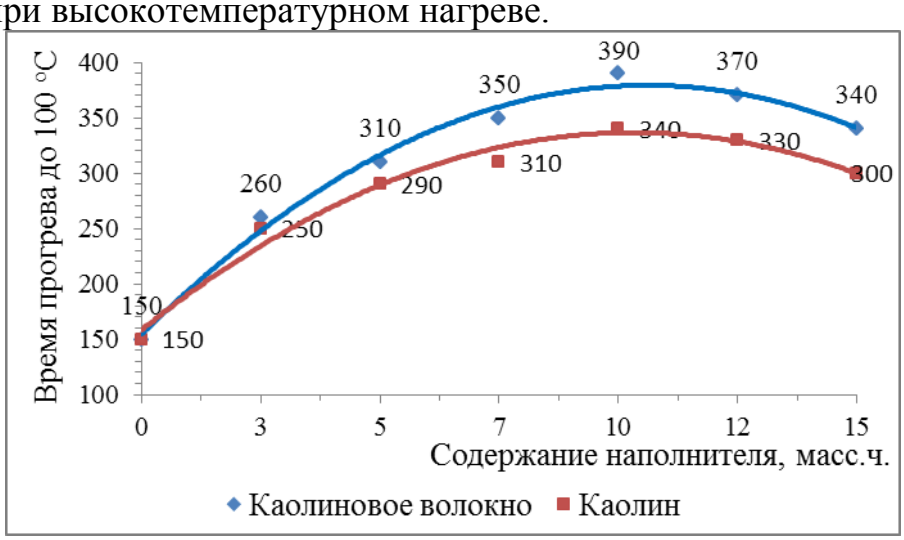


Рис. 1. Зависимость времени прогрева до 100 °С от содержания наполнителя.

Установлено, что зависимость огнетеплостойкости от увеличения содержания каолинового волокна носит экстремальный характер. Дозировка волокна от 8,5 до 11,5 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука соответствует оптимальным значениям физико-механических и теплофизических свойств.

Работа выполнена при поддержке инициативного проекта № 10.6942.2017/БЧ «Разработка полимерных композиционных материалов с улучшенными огне-, теплозащитными свойствами» выполняемого в рамках базовой части государственного задания на 2017-2019 годы.

Модификация поверхности частиц ZrO_2, полученных из азотнокислого цирконила

Кушнарева Е.М., Веляев Ю.О.
Курский государственный университет, Курск, Россия
E-mail: katya.kushnareva@mail.ru, velyaevyo@yandex.ru

Диоксид циркония является хорошо известным материалом, применяющимся в качестве носителя катализатора или катализатора в различных процессах, для чего его приходится модифицировать, прививая различные поверхностные группы. Было решено модифицировать ZrO_2 с помощью пероксидной активации его поверхности и последующей обработкой в 0,5 %-ном олеате натрия.

Получение диоксида циркония [3] и его модификацию [2] проводили по известным методикам, описанным в литературе. Полученный ZrO_2 идентифицировали методом рентгеноэлементного анализа.

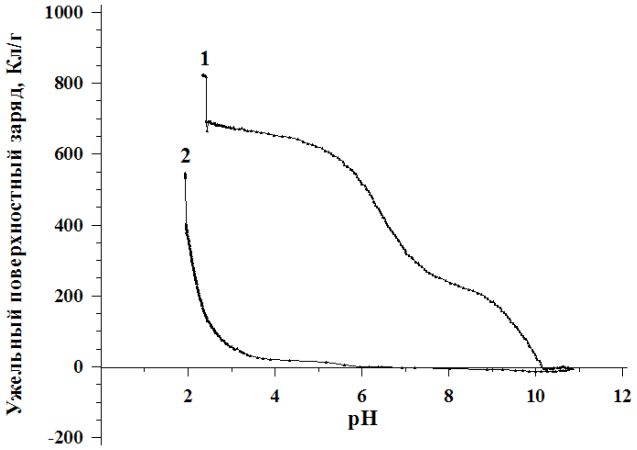


Рис. 1 График зависимости удельного поверхностного заряда от pH:
1 – немодифицированный ZrO_2;
2 – модифицированный ZrO_2.

Для подтверждения модификации диоксида циркония олеатными группами использовали метод Паркса [1]. По полученным данным был построен график зависимости величины удельного поверхностного заряда образца от pH суспензии, содержащей раствор электролита и навеску ZrO_2.

Из полученной зависимости видно, что модифицированный ZrO_2 отличается от немодифицированного практическим отсутствием удельного заряда на поверхности, который появляется лишь в кислотной области при низких значениях pH. Это косвенно подтверждает модификацию поверхности олеатными группами, которые и снижают удельный поверхностный заряд полученного образца.

Успешная модификация диоксида циркония олеатными группами, позволяет предположить, что в дальнейшем его можно будет модифицировать и другими группами, подобрав соответствующие условия.

Список литературы

[1] Parks G.A. // The zero point of charge of oxides. Phys.Chem.- 1962.- Vol. 66.-P. 967—973.
[2] Shinn-Jen Chang // Journal of Colloid and Interface Science. 2009. C.300-305.
[3] Sohn S. // Synthesis and characterization of near-monodisperse yttria particles by homogeneous precipitation method. Powder Technology – 2004. – V.142.- P. 136 – 153.

Синтез и аттестация сложных оксидов $La_{1-x}Bi_xNbO_4$ и $LaNb_{1-y}W_yO_4$

Левина А.А., Богдан Н.О., Каймиева О.С.
Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: la34370@yandex.ru

В последние годы большой интерес вызывают сложные оксиды, кристаллизующиеся в низшей симметрии, считающиеся перспективными ионными проводниками благодаря наличию высокой ионной проводимости. Представителями таких сложнооксидных соединений являются ортониобаты редкоземельных элементов $LnMO_{4\pm\delta}$.

Цель настоящей работы – получение сложных оксидов состава $La_{1-x}Bi_xNbO_4$ (x=0.1-0.9) и $LaNb_{1-y}W_yO_4$ (y=0.0-0.1), уточнение границ областей гомогенности, определение структурных и электропроводящих параметров полученных твердых растворов.

РФА показал, что область кристаллизации соединений с общей формулой $La_{1-x}Bi_xNbO_4$ в моноклинной модификации на основе ниобата лантана $LaNbO_4$ ограничена составом с x=0.3 (пр. гр. $I2/b$), в триклинной модификации на основе ниобата висмута $BiNbO_4$ находится в диапазоне $0.775 \leq x \leq 0.9$ (пр. гр. P-1). В средней области концентраций обе фазы присутствуют совместно.

В серии $LaNb_{1-y}W_yO_4$ при y=0.0-0.1 (Δy=0.02) образцы находятся в моноклинной модификации (пр. гр. $I2/b$). В отличие от висмутсодержащих твердых растворов для соединений $LaNb_{1-y}W_yO_4$ была обнаружена несоразмерно модулированная структура, ранее зафиксированная и описанная авторами [1].

Рассчитаны параметры элементарной ячейки. Оценен размер частиц полученных порошков. Электропроводность образцов исследована методом импедансной спектроскопии в диапазоне температур от 1100 до 450°С в режиме охлаждения методом импедансной спектроскопии. Общий вид температурных зависимостей электропроводности для изучаемых твердых растворов прямолинейный и является типичным для ионных проводников. В обеих сериях при увеличении концентрации допанта растет общая проводимость образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-33-00390.

Список литературы

[1] Li C., Bayliss R.D., Skinner S. J. // Solid State Ionics. 2014. V. 262. P. 530–535.

Изучение процессов высокотемпературного окисления покрытий Zr-Si-B-(N), полученных из СВС-катодов

Лемешева М.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Яцюк И.В.
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия
E-mail: lemescheva.margarita@yandex.ru

В эксплуатационных условиях работы компоненты, например, такие как ведущая кромка сверхзвукового летательного аппарата или ракетный двигатель, подвергнуты воздействию высоких температур, поэтому нуждаются в сохранении геометрической целостности во время работы. Диборид циркония, который относится к семейству ультравысокотемпературной керамике, имеет высокую температуру плавления (3245 ° C) [1], поэтому его рассматривают как перспективный материал в качестве защитного покрытия в аэрокосмической технике и энергетическом машиностроении.

Известны двухкомпонентные покрытия ZrB_2. Перспективным методом нанесения таких покрытий является магнетронное распыление. Однако, в отличие от объёмного материала, покрытие ZrB2 начинает окисляться уже при температурах выше 700 ^oC [2], что является их главным недостатком. Этой проблемы можно избежать добавлением в двухкомпонентные покрытия Si или применение добавочных слоёв, таких как SiC, $ZrSi_2$, Si_3N_4, $MoSi_2$ и т.д., в результате чего образуется плотный защитный оксид SiO_2.

Для осаждения покрытий из СВС мишеней ZrSiB применялся метод магнетронного распыления. Осаждение проводилось в различных газовых средах: Ar, Ar+15%N_2, N_2. Структура, химический и фазовый состав покрытий были изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния света и инфракрасной спектроскопии, энергодисперсионного анализа, а также оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда. Для оценки термической стабильности и стойкости к окислению покрытия отжигались в диапазоне температур 1000-1400 ^0C в атмосфере воздуха при выдержках от 5 минут до 6 часов.

Полученные результаты показывают, что основной структурной составляющей покрытий с низким содержанием азота является гексагональная фаза h-ZrB_2 с размером кристаллитов ~ 1,5 нм. Наиболее высокую жаростойкость при температурах до 1400 ^oC имели покрытия без азота, что обусловлено формированием на поверхности в процессе окисления слоя SiO_2, с диспергированными в нём наночастицами ZrO_2. В азотсодержащих покрытиях при нагреве свыше 1000 ^0C интенсивно идут фазовые превращения (в частности выделение крупных кристаллитов SiNx), которые приводят к деградации их структуры, а, следовательно, и свойств.

Список литературы

[1] Sonber J. K. et al. //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.2011. Vol. 29. p. 21–30.
[2] Padovano Elisa.//http://porto.polito.it/2599760/ since: April 2015.

Применение электродиализа с биполярными ионообменными мембранами для конверсии нитрата аммония в кислоту и основание

Матчина К.С., Козадерова О.А., Ким К.Б.
Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия
E-mail: mks4kseny@mail.ru

Конверсия нитрата аммония в кислоту и основание методом электродиализа с биполярными мембранами может служить перспективным способом переработки растворов – отходов производства азотсодержащих минеральных удобрений.

Цель работы – осуществление процесса конверсии раствора нитрата аммония в кислоту и основание методом электродиализа с биполярными мембранами. Задачи: провести конверсию раствора нитрата аммония методом электродиализа с монополярными RALEX CM(H)-PP, RALEX AM(H)-PP, и биполярными МБ-3 (МК-41/МА-41), МБ-2 (МК-40/МА-41) мембранами; исследовать влияние каждой из биполярных ионообменных мембран на концентрацию целевых продуктов.

Процесс проводили в шестисекционном электродиализном аппарате с одной биполярной мембраной посередине, с обеих сторон которой пропускали растворы кислоты (HNO_3, $c(H^+)$=0,1 моль/дм^{3}и основания ($NaOH+NH_4OH$, $c(OH^-)$=0,1 моль/дм^3). Линейная скорость солевого раствора (NH_4NO_3, 0,24 моль/дм^3) в десять раз превышала скорость подачи кислоты и основания. При одностадийном проведении процесса были получены растворы кислоты и основания, концентрации которых для разных биполярных мембран, представлены в табл. 1. Кроме того были проанализированы такие характеристики биполярных мембран как вольтамперные кривые, хронопотенциограммы, селективность.

Таблица 1. Результаты эксперимента при плотности тока 62,5 мА/см^2.

Мембрана	Прирост концентрации кислоты Δc, моль/дм^3	Прирост концентрации основания Δc, моль/дм^3	Напряжение на мембране $U_{мем}$, В
МВ-3	0,170±0,020	0,490±0,050	1,510±0,015
МВ-2	0,070±0,007	0,230±0,020	4,690±0,469

Биполярная мембрана с фосфоновокислыми группами в катионообменном слое (МБ-3) показала наиболее лучшие электрохимические характеристики (меньшее напряжение разложения молекул воды в биполярном слое, высокая селективность), что в совокупности с более высокими концентрациями полученных с ее применением целевых продуктов позволяет рекомендовать именно эту мембрану для конверсии раствора нитрата аммония.

Увеличить концентрации целевых продуктов можно при проведении процесса в режиме рецикла. Получить эквивалентные количества кислоты и основания в шестисекционном аппарате не удается из-за проникновения коионов разного вида через биполярные мембраны.

Композиционные материалы на основе перфторированных сульфокатионитовых мембран МФ-4СК с наноразмерными частицами кобальта

Межлумян А.А., Беспалов А.В., Соколов М.Е.
Кубанский государственный университет, Краснодар
E-mail: lab_413c_kubsu@mail.ru

Получение композиционных полимерных материалов с наночастицами, обладающими магнитными свойствами, представляет собой актуальную задачу современной химии. Подобные материалы могут применяться в качестве элементов систем магнитной записи информации, а также сенсорных и электротехнических устройств. При получении таких материалов важную роль играет выбор полимерной матрицы, так как ее структура способна в значительной степени влиять на размер и морфологию образующихся частиц, и, соответственно, на магнитные характеристики получаемого материала. Одними из наиболее перспективных полимеров, применяющихся в качестве матрицы для неорганических наночастиц, являются перфторированные сульфокатионитовые мембраны. Для этих мембран характерна кластерно-канальная структура, благодаря которой они могут успешно исполнять роль матрицы для получения различных по своей природе наночастиц [1,2].

Целью данного исследования было получение и исследование материалов на основе перфторированных сульфокатионитовых мембран МФ-4СК с наноразмерными частицами кобальта. Синтез наночастиц кобальта в матрице мембраны осуществляли путем предварительного введения ионов Co^{2+} по ионообменному механизму с их последующим восстановлением при помощи боргидрида натрия.

Исследование структуры полученных мембран при помощи растровой электронной микроскопии позволило определить средний размер частиц кобальта в матрице мембраны, который составил 75±30 нм. Также было установлено, что изменяя концентрацию раствора восстановителя и исходное содержание ионов Co^{2+} в мембране, становится возможным варьировать толщину поверхностного слоя мембраны, содержащего наночастицы кобальта, в диапазоне от 10 до 120 мкм. Показано, что в определенных условиях на поверхности мембран формируется электропроводящий слой восстановленного металла. Магнитные свойства полученных материалов изучали при помощи спектроскопии ферромагнитного резонанса, в результате проведенных исследований было определено, что эффективная намагниченность образцов практически не изменяется при варьировании толщины поверхностного слоя мембраны, содержащего наночастицы кобальта.

Список литературы

[1] Mauritz K.A., Moore R.B. // Chem. Rev. 2004. Vol. 104. P. 4535-4585.
[2] Park I.W., Yoon M., Kim Y.M., Kim J.H., Kim S., Volkov V. // J. Magn. Magn. Mater. 2004. Vol. 272-276. P. 1413-1414.

Синтез и исследование свойств композитных материалов на основе замещенных ванадатов висмута

Мокрушина А.Г., Крылов А.А., Емельянова Ю.В.
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
E-mail: Angelina-mokrushina@yandex.ru

Твердые электролиты семейства BIMEVOX хорошо зарекомендовали себя как перспективные кислород-ионные проводники в области средних температур. Допирование ванадата висмута различными металлами в подрешетку ванадия приводит к увеличению кислородных вакансий и стабилизации высокопроводящей γ-модификации, также допированные ванадаты висмута могут представлять интерес для создания композитных материалов.

Матричные соединения ($Bi_4V_{2-x}Fe_xO_{11-\delta}$, x=0.3; 0.5) были синтезированы по стандартной керамической технологии и методом пиролиза полимерно-солевых композиций. Синтез композитных материалов осуществлялся по стандартной керамической технологии. В качестве композитной добавки выступали нанопорошок Fe_2O_3, Na_2CO_3, $Bi_3Nb_{1-y}Fe_yO_{7\pm\delta}$ (y=0.1-0.3) Аттестация порошкообразных образцов была проведена при помощи РФА. Исследования показали, что рефлексы на рентгенограммах образцов BIFEVOX могут быть хорошо описаны в тетрагональной установке с пространственной группой *I*4/*mmm*, т.е. отвечают высокотемпературной γ-модификации твердого раствора. Определены параметры элементарной ячейки соединений. В качестве дополнительных методов оценки фазового и элементного состава как твердых растворов BIFEVOX, так и композитов на их основе были использованы растровая электронная микроскопия (РЭМ) с возможностью энергодисперсионного микроанализа и атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС). Оценена термическая устойчивость исследуемых материалов.

Транспортные характеристики полученных материалов были исследованы в зависимости от термодинамических параметров среды методом импедансной спектроскопии. Электропроводность образцов как функция температуры исследована в диапазоне температур 800-200°С в режиме нагревания-охлаждения. Оценены параметры импеданса, подобраны эквивалентные схемы ячеек для различных температурных областей. По данным импедансной спектроскопии построены температурные зависимости общей проводимости образцов. Общий вид зависимостей для изучаемых образцов является типичным для семейства BIMEVOX.

Исследование влияния аппретированных микроволокнистых наполнителей на стойкость к высокотемпературным воздействиям эластомерных материалов

Мотченко А.О., Руденко К.Ю., Каблов В.Ф., Кейбал Н.А.
Волжский политехнический институт (филиал),
ФГБОУ «Волгоградский государственный технический университет»,
Волжский, Россия
E-mail: kuorri@gmail.com

Нахождение способов повысить эффективность огнетеплозащитных свойств эластомеров является важной задачей, которая позволит экономить затраты энергетических и материальных ресурсов, повысит надежность и безопасность композиционных изделий, защищаемых этими материалами.

В последнее время для огнетеплозащитных композиций активно используются волокнистые наполнители. Волокнонаполненные композиции обладают усиливающими огнетеплозащитными свойствами и придают изделиям на их основе ряд дополнительных свойств [1].

Для получения высокой огнетеплостойкости без ухудшения остальных показателей, волокнистые наполнители модифицируют.

Для исследования использовались микроуглеродные волокна, обработанные различными аппретами в количестве 10 масс.ч. на 100 масс.ч. этиленпропиленового каучука.

Установлено, что введение углеродных микроволокон позволяет существенно улучшить огнетеплозащитные свойства эластомерных материалов. Например, скорость деструкции уменьшается на 8-20%, эрозионная стойкость увеличивается на 20-70%. Необходимо так же отметить, что одной из причин улучшения эрозионной стойкости и теплозащитных свойств является укрепление кокса за счет его армирования микроволокнами.

В тоже время было установлено, что микроуглеродные волокна мало влияют на теплопроводность, однако уменьшают теплоемкость, что связано, вероятно, с образованием микропор на границе раздела каучук-микроволокно.

Подводя итоги вышесказанному, необходимо отметить, что выбор содержания микроволокнистых наполнителей и природы аппрета всегда сопряжён с трудностями, которые заключаются в выявлении наиболее оптимальных показателей как физико-механических характеристик, так и огнетеплозащитных свойств эластомерных материалов.

Список литературы

[1] Влияние волокнистых наполнителей на адгезионные и теплозащитные свойства эластомерных материалов /В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, К.Ю. Руденко, А.А. Блинов, А.О. Мотченко// Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. – Волгоград, 2015. - №7 (164). – С. 178-181.

Формирование частиц моногидроксида алюминия бемита различной морфологии при дегидратации тригидроксида алюминия гиббсита в условиях гидротермальной и термической обработок

Мухамедьярова А.Н., Егорова С.Р., Скибина Ю.Д., Чжан Ю., Ламберов А.А.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

Бемит (γ-AlO(OH)) широко применяется в промышленных масштабах как предшественник оксидов алюминия (γ-Al_2O_3), который необходим для производства катализаторов процессов нефтепереработки и нефтехимии, носителей катализаторов, адсорбентов и осушителей, а также мембран и фильтров. Одним из способов получения бемита является гидротермальная обработка гиббсита, который является наиболее дешевым и доступным исходным сырьем. Варьируя условия процесса (температуру, pH суспензии, длительность), возможно проводить направленную кристаллизацию и формировать целевые свойства бемита и получаемых из него оксидов алюминия.

В настоящей работе представлены результаты рентгенофазового, термического анализов, лазерной дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, ядерного магнитного резонанса ^{27}Al и низкотемпературной адсорбции азота полученных частиц бемита различной морфологии (параллелепипеды, пластины и чешуйки) при гидротермальной обработке флокул гиббсита размером 40-180 мкм в условиях «сухого» пара и в водной суспензии без использования и с использованием промежуточной термической обработки.

При проведении гидротермальной обработки гиббсита формируется непористый бемит с величиной удельной поверхности 1,3-3,4 $м^2/г$. В условиях «сухого пара» флокулы разрушаются с образованием пластинчатых частиц, в водной суспензии внутри растрескавшихся флокул кристаллизуются объемные частицы в форме параллелепипедов по механизму растворения-осаждения. При термической и последующей гидротермальной обработках флокулы сохраняют свою целостность. Впервые установлено формирование внутри крупных флокул частиц бемита чешуйчатой формы, образующихся слоистой упаковкой пленочных кристаллов ромбовидной формы, что способствует получению величин порометрического объема 0,1 $см^3/г$, удельной поверхности 29 $м^2/г$. На внешней поверхности флокул формируются частицы бемита в форме ромбов и параллелепипедов. Полученные данные имеют важное промышленное значение для создания материалов на основе крупных флокул бемита с различными свойствами.

Кристаллическая структура и физико-химические свойства перовскитоподобных оксидов $SmBaCo_{1.4}Me_{0.6}O_{6-\delta}$ (Me = Ni, Cu)

Мычинко М.Ю., Зяйкин Е.И., Волкова Н.Е.
Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: mikhail.mychinko@urfu.ru

Сложнооксидные соединения на основе редкоземельных элементов и переходных 3d-металлов со структурой слоистого перовскита являются перспективными материалами для использования их в качестве катодов твердооксидных топливных элементов. Интерес к этим материалам обусловлен их высокой электронно-ионной проводимостью в широком диапазоне температур и парциальных давлений кислорода. В материалах на основе $SmBaCo_2O_{6-\delta}$ существует возможность замещать Co в B-подрешетке на другие переходные 3d-металлы (Fe, Ni, Cu) что может существенным образом изменять структуру и, следовательно, свойства данных сложнооксидных соединений. Поэтому целью данной работы стало определение кристаллической структуры, зависимости содержания кислорода δ и общей электропроводности сложных оксидов состава $SmBaCo_{1.4}Me_{0.6}O_{6-\delta}$ (Me = Ni, Cu).

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии. Фазовый состав полученных образцов контролировали рентгенографически. Кислородную нестехиометрию δ сложных оксидов изучали методом кулометрического титрования как функцию температуры (в интервале 700-1000 $^{\circ}$C) и парциального давления кислорода (от 10^{-5} до 0.21 атм). Абсолютное значение кислородной нестехиометрии образцов определяли методом йодометрического титрования. Зависимости общей электропроводности образцов от температуры и парциального давления кислорода изучали 4-х контактным методом на постоянном токе.

Кристаллическая структура сложных оксидов $SmBaCo_{1.4}Me_{0.6}O_{6-\delta}$ (Me = Ni, Cu) была описана в рамках орторомбической (пр.гр. *Pmmm*) элементарной ячейки.

Установлено, что для исследуемых оксидов характерно более низкое содержание кислорода, чем для незамещенного кобальтита самария-бария, что связано с более высокой электроотрицательностью кобальта, чем у никеля и меди. По полученным изотермическим зависимостям кислородной нестехиометрии от парциального давления кислорода видно, что с ростом температуры и понижением давления кислорода содержание кислорода в образцах уменьшается. При значении δ=1 происходит разложение образцов.

Полученные зависимости проводимости образцов $SmBaCo_{1.4}Me_{0.6}O_{6-\delta}$ (Me = Ni, Cu) от температуры хорошо согласуются с данными кулометрического титрования. Так, видно, что с повышением температуры и понижением парциального давления кислорода происходит уменьшение значения общей электропроводности, что обусловлено выходом кислорода из образца в газовую фазу с последующим уменьшением концентрации доминирующих носителей заряда – дырок, локализованных на атоме кобальта.

Получение хитин-целлюлозных пленок в неводной системе LiCl/ДМАА и изучение их свойств

Невестенко М.А., Тужиков О.И., Березин А.С.
Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия
E-mail: nevestenkoma@gmail.com

Хитин и целлюлоза – самые распространённые природные полимеры, представляющие собой большой интерес в связи с их возобновляемостью, широкими возможностями практического применения, их нетоксичности, биодеградируемости и биосовместимости. Получение и изучение свойств композиционных материалов на основе смесей хитина и целлюлозы является актуальной задачей.

В работе для получения пленок использовался хитин с M=200 кДа и целлюлоза (Avicell) с M=75 кДа. Композиционные пленки получали из растворов хитина и целлюлозы в системе LiCl/диметилацетамид при различных соотношениях и концентрациях полимеров. В качестве образцов сравнения использовались целлюлозные и хитиновые пленки, полученные в растворяющей системе LiCl/диметилацетамид [1,2].

Физико – механические испытания показали, что пленки на основе смеси полимеров имеют боле высокие прочностные показатели. Максимальные значения прочности достигаются у пленок при соотношениях хитин/целлюлоза – 20/80 и 80/20.

При изучении влагопоглощения пленок установлено уменьшение их гидрофильности с 26,1% до 13% с увеличением доли хитина, краевой угол смачивания при этом увеличивается с 54 до 74 град.

Рентгеноструктурным анализом показано, что увеличение содержания хитина приводит к образованию более упорядоченной кристаллической структуры (степень кристалличности увеличилась с 6,4% до 14,5%), а также образованию специфических областей, не характерных для исходных полимеров.

Список литературы

[1] Zhang, Ch. Dissolution Mechanism of Cellulose in N,N-Dimethylacetamide/Lithium Chloride : Revisiting through Molecular Interactions / Ch. Zhang, Liu R., Xiang J., Kang H., Liu Zh., Huang Y. // The Journal of Physical Chemistry. – 2014. - № 118. – P. 9507 – 9514.

[2] Poirier, M. Chitin fractionation and characterization in N,N-dimethylacetamide/lithium chloride solvent system / M. Poirier, Ch. Gerard // Carbohydrate Polymers. – 2002. – Vol. 50. – P. 363-370.

Светопоглощающее покрытие на основе углеродных нанотрубок

Галиуллин Б.М., Низамеев И.Р.
Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева, Казань, Россия
E-mail: irek.rash@gmail.com

Стремительное развитие нанотехнологий привело к резкому росту интереса исследователей (как теоретиков, так и экспериментаторов) к проблеме разработки более совершенных функциональных покрытий и структур. Предметом исследований также стали и светоотражающие, светопоглощающие материалы [1]. Такие светопоглощающие (антиотражающие) покрытия применимы, например, для устранения паразитного переотражения и повышения эффективности фототермального преобразования в сфере солнечной энергетики, в устройствах приема оптического излучения космических аппаратов, в качестве фильтров и бланкеров в оптических приборах, в военной промышленности в качестве «маскировки», и других отраслях техники [2].

Известны светоотражающие покрытия на основе наноструктурированных металлических пленок. В настоящей работе исследована возможность создания светопоглощающего покрытия на основе структурированных углеродных нанотрубок. Используются различные комбинации подложек и методов нанесения углеродных нанотрубок. Основной акцент при создании покрытия сделан на осаждение из жидкой фазы. В качестве подложек используются металлическая фольга, углеродная бумага, пиролитический графит и стекло.

Исследование разработанных светопоглощающих материалов проводится с помощью методов электронной микроскопии и оптической спектрофотометрии.

Список литературы

[1] Moldosanov K.A., Henneck R., Skrynnikov A.M., Kashirin V.A., Makarov V.P., Kobtsov G.A., Samsonov M.A., Kim L.S. //Current Developments in Lens Design and Optical Systems Engineering., Proceedings of SPIE. - 2000. - V. 4093. - P. 181-192.

[2] Моисеев С.Г., Явтушенко М.С., Явтушенко И.О., Жуков А.В.// Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2013. Т. 15, № 4(3). С.749-754.

Численная деконволюция результатов исследования наночастиц платины методами зондовой микроскопии

Журавлев С.С, Низамеев И.Р.
Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева, Казань, Россия
E-mail: irek.rash@gmail.com

Актуальной проблемой в самых различных областях физики (радиоастрономии радиолокации, радиотеплолокации, оптической, ближнепольной, различных видах зондовой микроскопии и других видов измерений) является учет влияния аппаратной функции прибора на получаемые на выходе функции или изображения [1]. При этом может иметь место как заглаживание (замывание) реального распределения, так и его искажение в случаях, когда аппаратная функция имеет сложную структуру.

Тем не менее, если форма аппаратной функции известна с достаточно высокой точностью, задача восстановления истинного или, по крайней мере, задача существенного улучшения исходного результата вполне реальна. Некоторые подходы к решению этой задачи рассматривались в научной литературе. Задача сводится к решению некорректных интегральных уравнений типа свертки (одно - или двумерной), и, как известно, является некорректной, то есть неустойчивой к сколь угодно малым погрешностям измерений. Для ее решения необходимо привлекать дополнительную (априорную) информацию о точном решении. Специфика этой информации и определяет различные методы регуляризации.

В работе предлагается математический алгоритм и его реализация в рамках сканирующей зондовой микроскопии при исследовании наночастиц платины, включенных в полимерную пленку. Для наглядности в работе приводятся сравнения с эталонным образцом: истинный вариант (заявляемый производителем стандартного образца), искаженный результат и его деконволюция.

Список литературы

[1] Жилин А.В. Деконволюция изображений, искаженных влиянием аппаратной функции : диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук : 01.04.01. – Нижний Новгород, 2003. – 102 с.

Синтез, кристаллическая структура и аттестация низкосимметричных молибдатов висмута $Bi_{13-x}A_xMo_{5-y}B_yO_{34\pm\delta}$ (A-Ba; B-V, Co)

Никитина А.А., Аришина К.В., Михайловская З.А.
Уральский Федеральный университет им. Б. Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Россия
E-mail: Nik17alena@inbox.ru

В работе исследована структура и свойства кислородно-ионных проводников на основе низкосимметичного молибдата висмута $Bi_{13}Mo_5O_{34\pm\delta}$. Его структура содержит колончатые фрагменты $[Bi_{12}O_{14}]_n^{8n+}$, ориентированные вдоль оси *y*, окруженные кислородно-молибденовыми полиэдрами и изолированными ионами висмута. $Bi_{13}Mo_5O_{34\pm\delta}$ кристаллизуется в триклинной симметрии, испытывая при 310°C фазовый переход в устойчивую моноклинную модификацию. По электропроводящим свойствам это одномерный кислородно-ионный проводник: перенос заряда в структуре осуществляется анизотропно, вдоль колонок. Замещение в $Bi_{13}Mo_5O_{34\pm\delta}$ возможно в позиции молибдена и изолированных атомов висмута. Таким образом, формулы твердых растворов замещения могут быть представлены как $Bi_{13-x}Me'_xMo_{5-y}Me''_yO_{34\pm\delta}$, где Me – допант.

В настоящей работе получены соединения состава:

$Bi_{12.8}Ba_{0.2}Mo_{5-y}V_yO_{34.5\pm\delta}$ ($y \leq 1$, $\Delta y=0.1$);

$Bi_{13-x}Ba_xMo_{4.7}V_{0.3}O_{34.5\pm\delta}$ ($x \leq 0.5$, $\Delta x=0.1$);

$Bi_{12.8}Ba_{0.2}Mo_{5-y}Co_yO_{34.5\pm\delta}$ ($y \leq 0.2$, $\Delta y=0.05$),

определены их особенности и свойства.

Образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии в две стадии, фазовый состав контролировали методом РФА. Определены рентгеноструктурные характеристики замещенных молибдатов висмута (группа симметрии, параметры элементарных ячеек). Образцы $Bi_{12.8}Ba_{0.2}Mo_{5-y}V_yO_{34.5\pm\delta}$. кристаллизуются в моноклинной модификации до концентрации допанта *y* ≤0.7, а составы $Bi_{13-x}Ba_xMo_{4.7}V_{0.3}O_{34.5\pm\delta}$ до $x \leq 0.4$. В серии $Bi_{12.8}Ba_{0.2}Mo_{5-y}Co_yO_{34.5\pm\delta}$ образования твердых растворов не наблюдается. Изучена морфология и состав поверхности брикетов и порошков методами растровой электронной микроскопии и лазерного светорассеяния, установлено, что размер частиц порошков лежит в пределах 0.1-20 мкм, частицы склонны к агломерации. Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ (EDX-анализ) показал равномерное распределение допанта. Методом ИК-спектроскопии обнаружена полоса в коротковолновой области, которая может отвечать появлению в структуре атома кислорода в позиции O19, при этом полиэдры молибдена образуют группировку O4Mo-O-MoO4. Электропроводность сложных оксидов исследована методом импедансной спектроскопии. Подобраны эквивалентные схемы ячеек для низко- и высокотемпературной области. Выявлены наиболее перспективные по величине электропроводности образцы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-33-60026 и гранта Президента МК-7979.2016.3.

Получение высокодисперсных порошков оксида лютеция для оптической керамики

Новикова А.В.[1], Пермин Д.А.[2], Гаврищук Е.М.[2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН*
E-mail: anastasia93novikova@yandex.ru

Оптическая керамика на основе оксида лютеция является привлекательным материалом для использования в качестве активных лазерных сред. Получение керамики лазерного качества требует использования высокодисперсных слабоагломерированных порошков. Важным требованием к порошкам для спекания оптической керамики является также их высокая чистота. Одним из перспективных способов получения порошков оксида лютеция с заданными свойствами является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Целью работы являлось исследование влияния природы и состава прекурсоров СВС на свойства порошков оксида лютеция, а также изучение возможности спекания оптической керамики на основе полученных порошков.

Были синтезированы прекурсоры в виде гомогенных растворов нитрата лютеция (окислитель) и трёх видов горючего - лимонной кислоты, глицина и ацетата лютеция. Соотношение «окислитель-горючее» было выбрано на основе термодинамических расчетов адиабатической температуры и равновесных продуктов сгорания. Установлено, что для получения порошков оксида лютеция целесообразно использовать прекурсоры составов $Lu(NO_3)_{3x}(CH_3COO)_{3(1-x)}$, где x = 0.60-0.65, $Lu(NO_3)_{3x}(C_6H_7O_7)_{3(1-x)}$, где x = 0.55-0.60, $(x)Lu(NO_3)_3 – (1-x)NH_2CH_2COOH$, где x = 0.35-0.45.

Прекурсор заданного состава в кварцевой колбе помещали в предварительно нагретую до 500°С печь, что приводило к инициированию окислительно-восстановительных реакций и процесса СВС. Продукт синтеза представлял собой белый рыхлый порошок. Методом БЭТ была измерена удельная площадь поверхности порошков, которая составила 10.0, 13.8 и 14.7 $м^2/г$ для порошков, полученных из ацетата лютеция, глицина и лимонной кислоты, соответственно. Порошки были одноосно спрессованы при давлении 400 МПа в диски диаметром 15 мм и толщиной около 2 мм. Получение керамики проводили вакуумным спеканием при температуре 1780°С в течение 3 часов со скоростью нагрева 10°С/мин. Показано, что для достижения высокого светопропускания керамики на основе Lu_2O_3 необходимо использование спекающих добавок Y_2O_3 и La_2O_3. Наилучшие оптические свойства имели образцы, полученные с применением глицинатного прекурсора, что, по-видимому, связано с меньшей степенью агломерации его частиц.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-60153 мол_а_дк.

Композиционные мембраны на основе хитозана для процессов газоразделения и первапорации

Отвагина К.В.[1], Сазанова Т.С.[1], Мигурская М.Е.[2], Пенькова А.В.[2], Воротынцев И.В.[1]

[1]*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия*

[2]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: k.v.otvagina@gmail.ru

Мембранные методы – быстро развивающаяся область знаний. Для решения конкретной разделительной задачи важен выбор материала мембраны, обеспечивающий различную проницаемость компонентов. Создавать мембраны с необходимым комплексом свойств позволяет многообразие полимерных материалов, а также подходов к их модификации. Известно, что мембраны на основе хитозана (ХТЗ) подходят для разделения газовых смесей, содержащих CO_2 [1], а также жидких смесей, содержащих примеси воды. Не смотря на все достоинства, низкая физико-механическая стабильность материалов на основе ХТЗ препятствует широкому применению. Создание композиционных мембран позволяет увеличить прочность и проницаемость мембран на основе ХТЗ.

Целью работы являлось получение композиционных мембран на основе сополимеров ХТЗ с синтетическими полимерами и коммерческой подложки УПМ-20, изучение структуры мембран и их транспортных свойств.

Мембраны были получены методом полива соответствующих растворов на подложку с последующей сушкой при комнатной температуре. Структура мембран была изучена методами ИК-Фурье спектроскопии, атомно-силовой микроскопии (АСМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Транспортные свойства мембран были изучены на смеси ТГФ (94%) – Вода (6%), и на тестовых газах: He, N_2, CO_2.

Были получены композиционные мембраны толщиной от 100 до 130 мкм. Методом АСМ было установлено, что поверхность мембран имеет зернистую структуру, схожую с поверхностью материалов на основе чистых сополимеров. Результаты по разделению смеси ТГФ – вода представлены в таблице 1.

Таблица 1. Разделение смеси ТГФ (94%) – вода (6%).

Мембрана	ХТЗ-б-Ст/УПМ-20	ХТЗ-б-АН/УПМ-20
Содержание воды в пермеате	90,3 %	94,8 %
Поток	0,145 кг*ч$^{-1}$*м$^{-2}$	0,133 кг*ч$^{-1}$*м$^{-2}$

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 15-19-10057.

Список литературы

[1] Otvagina K. V. et al. Preparation and Characterization of Facilitated Transport Membranes Composed of Chitosan-Styrene and Chitosan-Acrylonitrile Copolymers Modified by Methylimidazolium Based Ionic Liquids for CO_2 Separation from CH_4 and N_2 //Membranes. – 2016. – Vol. 6. – № 2. –P. 31.

Получения иттербия металлотермическим восстановлением из его оксида

Петров А.И., Щетинский А.В., Дедюхин А.С.

Уральский федеральный университет им. Первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

Для получения металлического иттербия используют методы металлотермического восстановления в атмосфере аргона при пониженном давлении [1].

Исходным сырьем для этого процесса, в отличие от других РЗЭ служить оксид иттербия. Это связано с тем, что при восстановлении галогенидов иттербия образуются устойчивые соединения типа YbX_2 (где X – ион галогена), восстановление которых до металла затруднено. В качестве металла восстановителя можно использовать кальций, церий, цирконий, алюминий или лантан. Как правило восстановление иттербия из его оксида проводят лантаном. Это позволяет получить наиболее чистый металл, вследствие большой разности упругости паров металлического лантана и иттербия.

Смесь оксида иттербия с лантановой стружкой помещают в танталовый тигель и нагревают при пониженном давлении. В этих условиях образующийся металл испаряется и выводится из зоны реакции, а металлический лантан и оксиды металла и лантана остаются в твердой фазе, что приводит к смещению равновесия реакции в сторону образования продукта.

В настоящей работе изучено влияние температуры, времени и остаточного давления аргона на степень восстановления иттербия. Исходная шихта, состоящая из оксида иттербия и порошка металлического лантана, взятого с 5 % избытком от стехиометрически необходимого, прессовалась в таблетки диаметром 12 мм и высотой от 6 до 12 мм с усилием 5 – 10 кН.

Использование для проведения восстановления шихты прессованной в таблетки необходимо для обеспечения более тесного контакта компонентов шихты. Влияние параметров процесса прессования и конечных габаритов таблеток на степень восстановления в ходе опытов не наблюдалось.

Было установлено, что процесс восстановления протекает достаточно быстро, и практически полностью завершается по истечению 100 минут выдержки при заданной температуре.

В интервале температур 750 – 1100 °С степень восстановления увеличивалась, при этом высоких степеней восстановления (более 85 %)

удалось достичь при температурах выше 1000 °С. При температурах менее 900 °С степень восстановления не превышает 10 %.

Было установлено влияние остаточного давления на форму восстановленного иттербия. При остаточном давлении $1 \cdot 10^{-2}$ мм.рт.ст. размеры кристаллов иттербия не превышают 10 мкм, а при 5 мм.рт.ст. размер кристаллов достигал 150 мкм.

Список литературы

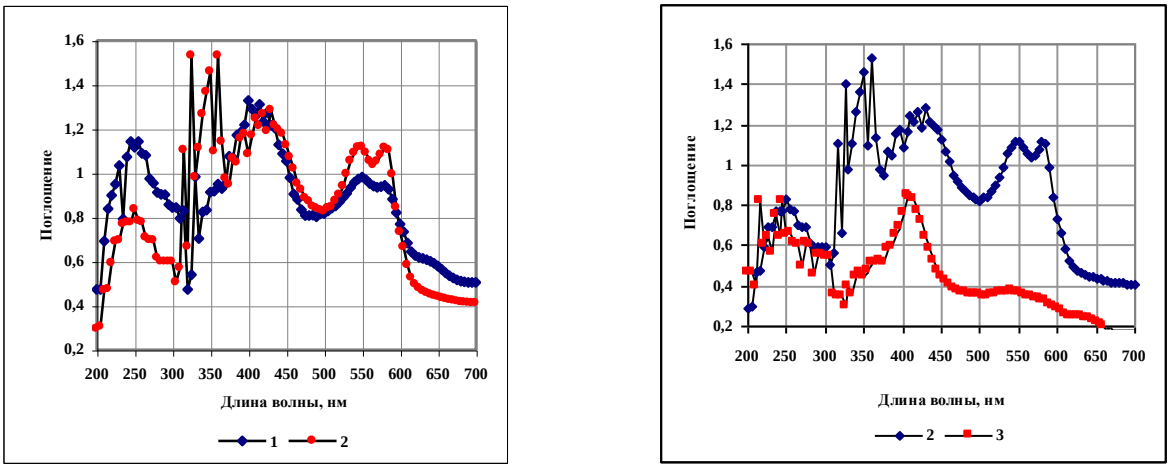
[1] Зеликман А.Н., Коршуном Б.Г. // Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1991, 432 с.

Влияние термообработки на оптические характеристики мышечной ткани животного происхождения

Плотников П.П., Плотникова Л.В., Орехова С.М.,
Нечипоренко А.П., Успенская М.В., Ишевский А.Л.
Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

Методами электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) и ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) проведено исследование влияния замораживания при -18^{o}С и гидротермальной обработки на оптические характеристики поверхности измельченной мышечной ткани свинины. Показано, что при исследовании поверхности сложных биоматериалов более информативным является метод ЭСДО. В отличие от ИКС НПВО, являющегося методом анализа функциональных группировок, метод ЭСДО позволяет проводить тестирование компонентного состава – белки, липиды, углеводы. Дискретность энергий возбуждения электронов неподеленных пар кислорода карбонильных групп, принадлежащих разным, но практически всем классам веществ составных частей биологических тканей – саркоплазме, мышечному волокну, строме и ее белкам, обуславливает методу высокое разрешение и чувствительность.

Кривые светопоглощения, приведенные на рисунке, показывают, что электронный спектр поверхности мышечной ткани может быть представлен четырьмя четко дифференцированными областями. Замораживание мышечной ткани (2) приводит к удалению белково- углеводного комплекса (240-300 нм) и разрушению липидных компонентов (320-380 нм). Наиболее устойчивой является мукополисахаридная система (400-425 нм). Увеличение интенсивности дублета пигментного белка миоглобина (540/580 нм) говорит о повышении цветности мышечной ткани, связанной с удалением его окисленной формы – метмиоглобина (635 нм). Водная обработка образца, как следует из фрагмента рисунка «б», разрушает все компоненты саркоплазмы.



а) б)

Рис. Электронные спектры поверхности мышечной ткани (1, 2) и мышечного волокна (3) свинины: а – свежая; б – размороженная.

ИК-спектры НПВО получали на ИК-Фурье спектрометре Tensor 37 фирмы Bruker в диапазоне частот 4000-600 $см^{-1}$. Электронные спектры диффузного отражения поверхности образцов снимали на спектрофотометре Specord M-200 (AIZ Engineering GmbH, Germany) относительно эталона «Spectrolon» в диапазоне длин волн 200–700 нм с компьютерной обработкой данных в координатах A = f(λ), где A – поглощение, а λ – длина волны в нанометрах (нм).

Двухслойные просветляющие покрытия. Их физико-химические свойства

Полонецкий Д.А.[1], Беляев С.Н.[2]
[1] *Школа юного исследователя Института прикладной физики РАН*
[2] *Институт прикладной физики РАН*
Нижний Новгород, Россия
E-mail: danplaneta127@gmail.com

Тонкие плёнки золь-геля активно применяются в лазерной физике, солнечной электроэнергетике и наноэлектронике. Они существенно улучшают оптические свойства кристалла за счет того, что просветление конечного элемента увеличивается на 6-10%. Для получения тонкой плёнки с наилучшими оптическими показателями, а именно с наименьшими остаточным отражением и показателем преломления, нужно строго соблюдать технологию приготовления раствора золя и нанесения его на кристалл.

Просветляющее покрытие кристалла должно отвечать многим требованиям: максимальное просветление, минимальное светоотражение, сравнительно низкий показатель преломления, а также стойкость к деградации. Данные параметры пленки можно достичь, подобрав толщину пленок SiO_2 и

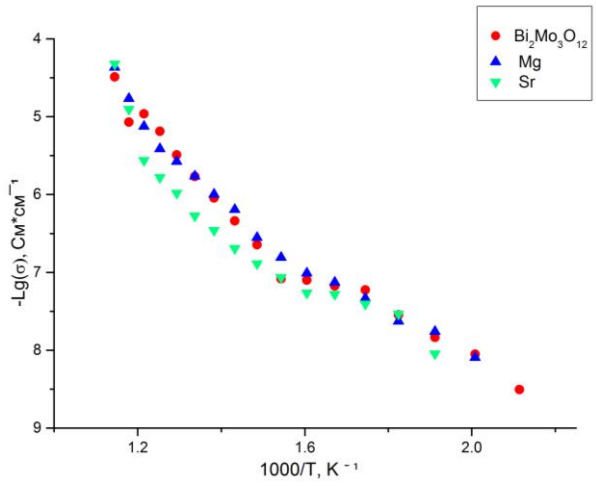
TiO_2 таким образом, чтобы покрытие отражало менее 1% света и после закаливания практически не изменяло своих свойств со временем.

Растворы золя SiO_2 и TiO_2 готовились с использованием HCl в качестве катализатора. Дисперсной средой служил изопропанол. Полученные растворы были нанесены на 20 кристаллов KDP. Расвторы наносились с разной скоростью и образовывали разные по толщине слои пленок. Все образцы были закалены в сушильном шкафу при температуре 150°C. У готовых оптических элементов измерялись остаточное отражение и показатель преломления в течение месяца, а также светопропускание. Обобщение результатов показало, что покрытия, у которых показатель преломления 2-го слоя на 20% ниже показателя преломления 1-го слоя имели минимальную величину остаточного отражения. Хорошую устойчивость к деградации показали все закаленные образцы.

Исследование систем $Bi_{2-x}Me_xMo_3O_{12\pm\delta}$, замещенных элементами IIA группы

Посохова С.М, Михайловская З.А.
ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия
E-mail: svvetlanka@gmail.com

Замена традиционно используемых ионных проводников другими, обладающими более высокой ионной проводимостью при более низких температурах, позволила бы значимо сократить затраты материала и стоимость вместе с улучшением эффективности и долговечности ячейки. Рядом авторов было показано, что значения электропроводности молибдатов висмута являются достаточно высокими в среднетемпературной области. Возможность допирования молибдатов висмута различными металлами представляет интерес при модифицировании свойств соединенений.



В настоящей работы проведен синтез и исследование электропроводности твердых растворов системы $Bi_{2-x}Me_xMo_3O_{12\pm\delta}$ (x=0.4), где в качестве допанта на позицию висмута были выбраны Me=Ca, Mg, Sr, Ba. Все образцы были получены твердофазным синтезом из оксидов висмута (Bi_2O_3), молибдена (MoO_3) и карбонатов металла-допанта ($MeCO_3$). Смеси подвергали отжигу при температурах от 500 до 600°C. По данным РФА,

образуются шеелитоподобные твердые растворы состава (Bi,MeII)MoO_4, однако, образцы не свободны от примесей.

Общая электропроводность образцов, допированных Me=Mg, Sr, была исследована методом импедансной спектроскопии в режиме охлаждения. Рассчитанные из импедансных измерений данные по общей электропроводности, представлены в виде графиков температурной зависимости электропроводности на рисунке 1. По данному графику можно сказать, что электропроводность соединения, допированного Mg будет несколько выше во всей области температур, чем электропроводность при допировании Sr. Данная картина на данном этапе исследований является качественной.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-33-60026 и гранта Президента МК-7979.2016.3.

Список литературы

[1] Herrmann J. M., Pires M. J., Portela M. F. // J. Chem. Soc.: Faraday Trans. I. 1985. V. 81. P.2107–2114.

Разработка технологии устойчивой акарицидно-репеллентной отделки целлюлозных текстильных материалов

Прохорова А.А., Авакова Е.О.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: prohorova.a94@yandex.ru

Особую актуальность приобретает метод микрокапсулирования для репеллентной отделки текстильных материалов. Костюмы с такой отделкой являются необходимым средством защиты для людей, чья деятельность непосредственно связана с рабой в лесостепной полосе [1].

Цель данного исследования состояла в разработке технологии устойчивой отделки, обеспечивающей эффективную защиту человека от кровососущих насекомых. В качестве акарицидно-репеллентого вещества (АРВ) был выбран альфациперметрин – синтетический перитроид отечественного производства. Этот препарат малотоксичен, по своему спектру действия активнее импортного аналога – перметрина. В качестве растворителя было использовано оксиэтилированное подсолнечное масло. Эмульгатором служили неионогенные оксиэтилированные алкилфенолы и анионоактивные ПАВ (эмполы, карбоксипав). Методом динамического рассеяния света определены размеры частиц эмульсии при помощи двухуглового анализатора размеров частиц и молекул ZetasizerNano ZS (ИХР РАН), г. Иваново.

Проведен модельный эксперимент по изучению кинетики выделения АРВ из синтезируемых микрокапсул при помощи жирорастворимого красителя Судана IV, растворенного в масляном субстрате.

Показано, что скорость выделения АРВ зависит от заряда катионного полиэлектролита. Определено мольное соотношение смеси катионных стабилизаторов и анионных эмульгаторов, обеспечивающее оптимальную скорость выделения АРВ. Установлено, что при концентрации катионного ПЭ $3{,}3*10^{-5}$ моль/л происходит медленное пролонгированное выделение АРВ, при снижении концентрации КПЭ до $3{,}3 * 10^{-6}$ моль/л выделение происходит лавинообразно.

В независимой лаборатории методом хроматомасс-спектрометрии (ГХ/МС) проведено определение остаточного количества АРВ на текстильном материале. Степень фиксации акарицидно-репеллентного вещества составляет 81-83 % и практически не зависит от времени обработки текстильного материала.

На основе проведенных исследований разработана технология отделки текстильных материалов, предназначенных для пошива защитных костюмов, необходимых при работе в таежных лесах.

Руководитель: д.т.н., проф. Одинцова О.И.

Список литературы

[1] Разуваев А.В. Биоцидная отделка текстильных материалов // Рынок легкой промышленности. 2009. № 64. С. 22-25.

Создание теплозащитных эластомерных материалов, содержащих микродисперсные добавки

Пудовкин В.В., Новопольцева О.М., Кочетков В.Г., Каблов В.Ф.
Волжский политехнический институт (филиал)
ФГБОУ «Волгоградский государственный технический университет»
Волжский, Россия
E-mail: valera.pudovkin.95@mail.ru

Одним из приоритетных направлений развития науки и техники в настоящее время является создание теплозащитных эластомерных материалов, сохраняющих свои технико-эксплуатационные свойства в гипертермальных условиях. Для этого в полимерную матрицу вводятся различные модификаторы, наполнители и др.

Чтобы обеспечивать максимальную эффективность при эксплуатации в качестве теплозащитных материалов, эластомерные материалы должны обладать пониженной теплопроводностью.

Перспективными наполнителями из группы алюмосиликатов являются полые микросферы (АМСФ). Микросферы входят в состав тепло- и

огнезащитных покрытий, теплоизоляционной керамики, высокопрочных легких бетонов. АМСФ сохраняют свои исходные механические характеристики вплоть до 350 °С, а температура начала потери массы составляет для них 600°С.

Целью работы является создание эластомерных теплозащитных материалов, содержащих алюмосиликатные полые микросферы.

Объектом исследования являются вулканизаты на основе каучука СКЭПТ-40. Введении АСПМ в состав эластомерных композиций приводит к увеличению времени прогрева необогреваемой (тыльной) поверхности образцов до 100 °С с 200 секунд у образцов, не содержащих АМСФ, до 310 секунд у образцов, содержащих 5 масс. ч. АМСФ.

Повышение теплостойкости полимерных материалов, содержащих микросферы, может объясняться тем, что непосредственный контакт между воздухом и полимерной матрицей затруднен благодаря защитному барьеру — оболочке из микросфер.

Список литературы

[1] Большой справочник резинщика. Ч.1. Каучуки и ингредиенты / под ред. Резниченко С.В., Морозова Ю.Л. Москва: Техинформ, 2012. 744 с.

[2] Каблов В. Ф., Новопольцева О. М., Кочетков В. Г., Лапина А. Г., Гордеева Е. В. Пудовкин В. В. Разработка теплозащитных материалов повышенной эффективности, содержащих алюмосиликатные микросферы, обработанные элементоорганическими модификаторами // Сборник тезисов 53-ей Научной конференции ВолгГТУ 2016.

Свойства электроосажденных наноразмерных пленок CdSe

Пузикова Д.С., Хусурова Г.М., Дергачева М.Б.

Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского, Казахстан

E-mail: d.puzikova@ifce.kz

Поликристаллические наноструктурированные тонкопленочные фотоэлектроды CdSe успешно применяются для преобразования солнечной энергии в электрическую.

Разработан новый состав электролита для электроосаждения тонких пленок CdSe, содержащий органическую добавку лигносульфонат натрия для улучшения адгезии и однородности пленок.

Микрофотографии SEM поверхности подтверждают улучшение однородности покрытия без нарушения сплошности, размер зерна составляет 100-400 нм. Достигнут стехиометрический состав осаждаемых пленок (Se:Cd = 49,6:50,4). Методом SEM в режиме «cross section» определено, что толщина образцов 680 нм. Отличие толщины покрытия всех полученных осадков колеблется в пределах ±75 нм. На рисунке 1 представлены результаты

исследования на атомно-силовом микроскопе. Поверхность осажденной пленки CdSe состоит из одинаковых округлых частиц, зерна имеют четкие границы.

Пики РФА показывают, что пленки CdSe поликристаллической природы, имеют кубическую структуру с преимущественной ориентацией вдоль плоскостей (111).

Разработаная методика электроосаждения [1] позволяет получать равномерные нанокристаллические пленки с высокой фотоэлектрохимической активностью, n-типом проводимости, которые перспективны для использования в фотоэлектрохимических преобразователях регенеративного типа.

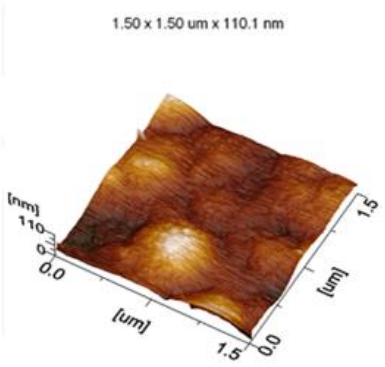


Рис. 1. Изображение поверхности, полученное на АСМ для тонких пленок CdSe

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК, проект ГФ4.0217

Список литературы

[1] Дергачева М.Б., Пузикова Д.С., Яскевич В.И., Мить К.А.// Труды V Международной научной конференции «Наноструктурные материалы - 2016». – 2016.- С. 188-191.

Керамические массы с улучшенными пластифицирующими свойствами с использованием Логонских бентонитов

Сабиров Б.Т., Усманов Х.Л., Таиров С.С., Эминов А.А.
Институт общей и неорганической химии АН РУз, Ташкент, Узбекистан
E-mail: kad.zulayho@mail.ru

Вопрос использования местных сырьевых ресурсов и промышленных отходов является актуальным вопросом, который всегда неизменно стоит на повестке дня экономики. Известно, что для улучшения физико-химических и технологических свойств керамических материалов используют множество различных органических и неорганических добавок. В этом плане представляют определенный практический интерес бентонитовые глины Узбекистана, которые используются во многих отраслях промышленности. Такие технологические свойства бентонитовых глин как пластичность, водоудерживающая способность и другие на наш взгляд могут положительно влиять на технические свойства керамических материалов. Исходя из этого,

нами исследованы двухкомпонентная система «Логонская бентонитовая глина – Язъяванский барханный песок» и трехкомпонентная система «Логонская бентонитовая глина – Язъяванский барханный песок – Ангренский глиеж» путем составления керамических масс, обжига и исследования их основных технологических свойств. Двухкомпонентные системы состояли из бентонита Логонского месторождения Ферганская обл. от 10 до 90% и барханного песка от 90 до 10% соответственно. Трехкомпонентная система состояла из Логонского бентонита от 10 до 60%, барханного песка от 10 до 80% и Ангренского глиежа (глина естественно обожженная) от 10 до 90% соответственно.

На основе исследуемых систем были составлена серия композиций керамических масс в лабораторных условиях, образцы формовали в формах для лицевой керамики и обжигали в туннельной печи в производственных условиях при максимальной температуре 1100-1200^{O}С.

Физико-химические исследования обожженных составов керамических масс двойных "глина-песок" и тройных "глина-песок-глиеж" показали, что составы всех композиций относятся к легкоплавким керамическим материалам.

Исследования влияния бентонитовой глины на изменение физико-механических свойств керамической композиции для получения лицевой стеновой керамики на основе исследуемых систем показали, что основные физико-механические свойства, как общая усадка, водопоглощение и прочность соответствуют требованиям ГОСТ 6141-91.

Таким образом, проведенные исследования по определению возможности использования бентонитовых глин Логонского месторождения Ферганской области республики Узбекистан в качестве пластифицирующей добавки в шихтовой состав облицовочных керамических материалов показали положительное влияние их на физико-механические свойства обожженного керамического материала.

Интенсификация процесса получение хлопковых фосфолипидов с использованием СВЧ-излучения

Сагдуллаева Д.С., Тураев А.С.
Институт Биоорганической химии им. акад. А.С. Садыкова АН РУз., Ташкент
e-mail: dilya-15@mail.ru

Выявлены особенности состава и свойств фосфолипидов, полученных из форпрессового и экстракционного хлопковых масел с использованием СВЧ-излучения. Установлено, что при использовании микроволнового излучения в составе гидратированных фосфолипидов по сравнению с традиционным способом значительно снижается содержание госсипола, хлорофилла и их производных. Выявлено, что при гидратации хлопкового масла с

использованием СВЧ-излучения на стадии коагуляции - укрупнения хлопьев фосфолипидов ускоряется в 8-12 раз (в зависимости от состава сырых хлопковых масел).

Впервые показано положительное влияние гидратации форпрессового и экстракционного хлопковых масел с использованием СВЧ-излучения на повышение выхода и качества рафинированных масел.

При изучении стадии коагуляции фосфолипидов из хлопкового масла с использованием СВЧ-излучения установлено, что затрачиваемое время сокращается до 2 – 5 мин, что позволяет значительно снизить энергетические и материальные расходы, повысить производительность линии и качество получаемых продуктов.

При традиционном способе гидратации хлопкового масла (без применения СВЧ-излучения) смесь масла с водой отстаивали при температуре 60-65 ^{0}С в течение 6 часов.

Разработана высокоинтенсивная технология гидратации форпрессового и экстракционного хлопковых масел с использованием СВЧ-излучения и определены оптимальные режимы.

Интенсификация процесса гидратации хлопкового масла с использованием СВЧ-излучения, по-видимому, можно объяснить положительным влиянием электромагнитных сил на скорость коагуляции (экспозиции) фосфолипидов, что, в свою очередь, ускоряет стадию их отстаивания.

Объёмное температурное воздействие на гидратируемое хлопковое масло с водой СВЧ-излучением показывает более эффективные результаты, т.е. увеличивается выход гидратируемых фосфолипидов и повышается их качество по сравнению с традиционным конвективным способом теплообмена.

Известно, что фосфолипиды под действием электромагнитных сил повышают свою полярность, поверхностное натяжение, дипольные моменты и другие показатели, в результате чего увеличивается их выход в процессе гидратации масла.

Следовательно, проведенные исследования по влиянию СВЧ-излучения на показатели гидратированного хлопкового масла и фосфолипидов показывают его высокую эффективность интенсификации рассматриваемого процесса и повышение качества получаемых продуктов.

Влияние топографических особенностей поверхности непористых полимерных мембран на их газоразделительные и физико-механические свойства

Сазанова Т.С., Ахметшина А.И., Атласкин А.А., Отвагина К.В., Воротынцев И.В.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия

В настоящее время интенсивно развиваются мембранные технологии разделения газовых смесей. Основными характеристиками мембран, определяющими область их применения, являются проницаемость и селективность газоразделения, а также устойчивость и механическая прочность в условиях эксплуатации.

Известно, что помимо физико-химических свойств материала, на основе которого изготавливают мембрану, на газоразделительные свойства оказывают влияние также особенности ее поверхности [1].

С целью выявления влияния шероховатости поверхности мембран на их газоразделительные и физико-механические свойства с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) детально изучены образцы непористых полимерных мембран на основе полиамида. Полиамидные образцы были отлиты на две чашки Петри, поверхность одной из которых была обработана абразивом для увеличения шероховатости, и затем проведен анализ их поверхности на атомно-силовом микроскопе SPM-9700 (Shimadzu, Япония) в режиме модуляции силы.

Анализ АСМ-результатов показал, что шероховатость поверхности получаемой мембраны прямо пропорционально зависит от шероховатости поверхности подложки для ее отлива, причем, характер структурирования поверхности остается неизменным. Кроме того, сравнительный анализ АСМ-результатов с результатами физико-механических испытаний показал, что увеличение шероховатости незначительно снижает показатели разрушающего напряжения на разрыв и эластичности.

В свою очередь, сравнительный анализ АСМ-результатов и результатов оценки газотранспортных свойств по методу Дайнеса-Баррера показал, что проницаемость «шероховатого» образца почти в 7 раз превышает проницаемость «гладкого» образца, при этом селективность обоих образцов остается неизменной.

Таким образом, установлено, что проницаемость полимерных газоразделительных мембран зависят от шероховатости их поверхности, а селективность – только от свойств самого материала.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда в рамках проекта № 15-19-10057.

Список литературы

[1] Сазанова Т.С., Воротынцев И.В., Куликов В.Б., Давлетбаева И.М., Зарипов И.И. // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 2.

Адсорбенты для очистки хлопковых масел

Салиханова Д.С., Эшметов И.Д., Агзамова Ф.Н.
Институт общей и неорганической химии АН РУз,
Ташкент, Узбекистан
e-mail: salihanova79@mail.ru

В природе глинистые минералы имеют низкую сорбционную активность, менее избирательны и не всегда дают желаемую степень очистки и отбелки растительных масел. Поэтому как за рубежом, так и в родном отечестве масложировые предприятия закупают, как используют углеродные, так и активированные глинистые адсорбенты.

В Республике имеются крупные месторождения глин промышленной значимости, на основе которых можно организовать производство активированных адсорбентов для различных отраслей экономики.

В литературе мало сведений о соляно-кислотной активации глинистых минералов Узбекистана. Учитывая это, нами проведено исследование данного процесса в лабораторных условиях. В качестве объекта исследования использован бентонит месторождения «Жахон»(Самаркандской области).

Кислотную активацию проводили по традиционному методу кислотной активации. Ранее было отмечено, что глина месторождения «Жахон» содержит больше Fe_2O_3, CaO и Al_2O_3, чем другие изученные глины. Поэтому его активацию необходимо проводить в «мягких» режимах с использованием менее активной соляной кислоты.

Активацию глин производили кипячением при перемешивании в течение 2,4,6 часов. Известно, что при смешивании отбеливаемых масел с активированной глиной происходит повышение температуры за счет выделения скрытой теплоты смачивания. Причем повышение температуры тем больше, чем активнее работает адсорбент. В фарфоровый тигель (высотой 70 мм и диаметром 50 мм) с теплоизоляцией помешали 10 г исследуемого активированного адсорбента, высушенного при температуре 105^0C, и такое же количество масла. При этом масло и адсорбент имели одинаковую (комнатную) температуру. Далее, интенсивно перемешивая смесь масла с активированным адсорбентом, мы непрерывно наблюдали за изменением температуры в тигле, Опыт заканчивали, когда прекращался подъём температуры в тигле (примерно, через 102 мин). Разность между максимальной температурой подъёма и начальной температурой адсорбента и масла перед смешением соответствовала исследуемому термическому «эффекту».

Изучена сорбционная способность по показателям термического «эффекта» адсорбентов. При этом, наибольшую сорбционную активность проявляет адсорбент, полученный соляно-кислотной активацией в течении 6 часов, у которого термический «эффект», т.е. разница температур (Δt) составил 6^0C.

Список литературы

[1] Салиханова Д.С., Пардаев Г.Э., Агзамова Ф.Н., Сагдуллаева Д.С. Получение термоактивированных адсорбентов для очистки хлопковых масел из каолинов Узбекистана // «Вестник СамГУ». 2016, № 4, С.15-18

[2] Салиханова Д.С., Агзамова Ф.Н., Эшметов И.Д., Агзамходжаев А.А., Пардаев Г.Э., Сагдуллаева Д.С. Способ двухстадийной адсорбционной очистки хлопкового масла на глинистых и углеродных сорбентах //"Узбекский химический журнал". Ташкент. 2016. №3. С.47-50.

Физико-химические свойства и состав шихты гранулирования молибденитового концентрата

Сафаров Е.Т., Гуро В.П., Ибрагимова М.А.
E-mail: yodi.18@mail.ru
Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, Узбекистан

Производимый в Узбекистане, в АО «Алмалыкский ГМК» молибденитовый концентрат переводится в технические марки товарного триоксида молибдена обжигом, при 560-600 ^{o}C. Помимо окисления сульфида молибдена в MoO_3 преследуется цель возгона и улавливания семиоксида рения. Предотвращению спекания и снижению пылеуноса огарка способствует грануляция концентрата фракции 90% класса крупности -0,074 мм, до гранул размером ∅ 3-5 мм: иначе сульфид не окисляется вглубь слоя, а огарок [1] нарастает на футеровке печи. Издержкой технологии стало разбавление Мо-концентрата связующим – каолином: разубоживание огарка по Мо на 4-5%.

В этой связи, поиск схемы окатывания, сводящей к минимуму этот недостаток, актуален. Решение проблемы - на пути частичной или полной замены каолина органическим компонентом шихты, выгорающим при обжиге.

Шихту гранулирования Мо-концентрата готовили с применением связующих: каолина, бентонита, жидкого стекла (ЖС), Na-карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), поливинилацетата (ПВА), сульфированной целлюлозы (СЦ), продукта гидролиза отхода производства полиакрилонитрильного волокна СК. Угол смачивания шихты, запрессованной под давлением 20 МПа (∅ 12, высота таблеток 4 мм), определили по профилю капли воды на них. Гранулы из дискового гранулятора, сушили при температуре 20 ^{o}C, 24 ч. Прочность их оценивали под нарастающей нагрузкой, до разрушения. Проводили элементный анализ сырья, снимались ИК-спектры, рентгенограммы, термограммы проб. В результате сравнительных исследований коллоидно-, физико-химических и механических свойств

композиций предложен новый состав шихты, % мас: Мо-концентрат 97,3-97,0%, каолин 2%, водорастворимый полимер 0,7-1,0. Прежний состав шихты: % мас: Мо-концентрат 90-92, каолин 10-8.

Технология гидрометаллургической переработки огарка промпродукта молибденового с новым составом шихты ничем не отличается от существующей, на заводе-потребителе. Экономический эффект от перехода на новый состав складывается из двух показателей: 1) от снижения расхода каолина – с 8-10% до 2%, при расходе полимера 0,7-1,0% и повышения сортамента продукта по молибдену, 2) из выигрыша от более полного извлечения Re, Mo, Au и Ag из огарка и кеков от его переработки.

Список литературы

[1] Огарок промышленного продукта молибденового. TSh 64-23283880-07:2013. Стандарт предприятия. Ташкент: изд. Узстандарт, 2013.

Кинетика образования наноразмерных клатратных соединений – газовых гидратов

Сергеева М.С., Малышев В.М.
Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: Marys31071995@mail.ru

Для предупреждения образования газовых гидратов необходимо определять время и скорость их роста. С этой целью разрабатывались и разрабатываются физические и математические модели, описывающие рост гидратов. Была получена зависимость скорости процесса гидратообразования и времени контакта системы газ-вода от равновесной температуры воды, окружающей пузырек для системы CH_4+H_2O. Получена зависимость скорости роста гидрата в зависимости от исходной толщины пленки. Была вычислена зависимость средней скорости нуклеации от времени индукции. Проведена сравнительная характеристика физических и химических особенностей двух типов кинетических ингибиторов гидратообразования: поливинилпирролидона (PVP) и поливинилкапролактама (PVCap). Для данных ингибиторов рассчитано время индукции при различных условиях переохлаждения.

Таблица 1. Время индукции гидрата природного газа при различных условиях переохлаждения для чистой воды и водных растворов PVP и PVCap.

Система	Концентрация (wt %)	Индукционное время (мин) при переохлаждении		
		274,15 К (14,72 К)	279,15 К (9,72 К)	284,15 К (4,72 К)
PVP	0,1	0,4	37,4	470,2
	0,5	1,6	59,4	680,4
	0,7		61,7	
	1,0	1,8	68,5	860,3
	1,5		74,9	
	2,0	2,1	89,5	1144
PVCap	0,1	9,6	24	816
	0,3	16,4	177,5	
	0,5	31,4	479,4	
	1,0	113,7	1548,6	
	2,0	426,6		

Список литературы

[1] Seong-Pil Kang, Ju-Young Shin, Jong-Se Lim, Sangyong Lee. Experimental measurement of the induction time of natural gas hydrate and its prediction with polymeric kinetic inhibitor // Chemical Engineering Science, Republic of Korea. – 2014. – p. 20.

Увеличение выхода бензиновых фракций нефти в результате акустической “активации”

Ситало А.В., Хамидуллин Н.Н., Ялышев У.Р., Салихов Д.Ф., Хамидуллин Р.Ф.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: sitaln@rambler.ru

В настоящее время применение нетрадиционных методов обработки сырья для различных процессов химической технологии находит широкое распространение. Так, в данной работе было изучено влияние акустического воздействия на нефтяное сырье и нефтяные фракции с целью увеличения выхода средних дистиллятов и изменения их свойств.

“Активацию” нефти и ее фракций проводили в лабораторном роторно-пульсационном акустическом аппарате, генерирование и интенсивность акустических колебаний в котором регулировалась частотой вращения диска ротора. Обработку вели при различном времени и частоте вращения от 750 до 10000 об/мин.

Результаты исследований показали увеличение выхода бензиновых фракций н.к.-200 ^{o}C до 25 %, потенциальное содержание которых до обработки составляло лишь 15 % (рис. 1). Предполагается, что в результате “активации”

протекает низкотемпературный крекинг за счет схлопывания кавитационных пузырьков, образующихся при акустическом воздействии. Это подтверждается данными хроматографического анализа, показавший значительные изменения индивидуального углеводородного и группового состава, а также изменением содержания высокомолекулярных соединений нефтяной дисперсной системы.

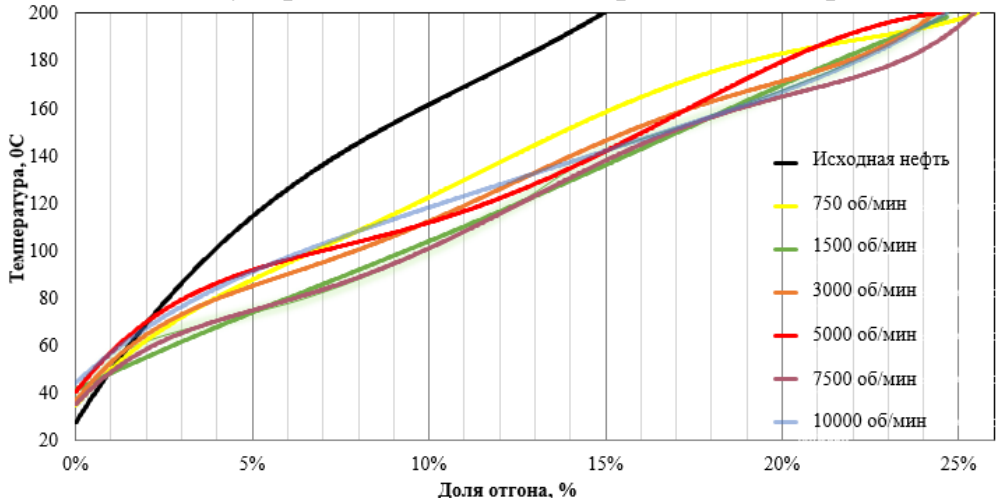


Рис. 1. Кривые ИТК до и после "активации".

Работы выполнялись в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» по теме: «Новые физико-химические технологии в процессах сбора, транспортировки, подготовки и переработки продукции скважин высоковязких и тяжелых нефтей» (Соглашение №14.577.21.0176, Уникальный идентификатор RFMEFI57715X0176).

Свойства электропроводящих полимеров полианилин-фуксин

Скрут К.А., Шебзухов А.А., Мищенко Е.С., Нереуцкий Д.В. Бузько В.Ю.
Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
E-mail: Buzkomnmr@mail.ru

Полианилин является наиболее распространенным представителем электропроводящих полимеров, однако его спектрофизические свойства являются ограниченными для ряда приложений, поскольку для высокопроводящего полианилина характерно поглощение в области 380-420 нм. Использование фуксина (солянокислый розанилин, $C_{20}H_{20}ClN_3$), который имеет химическое строение, позволяющее объединять его с полианилином, и имеющего интенсивную полосу поглощения в области 530-545 нм позволяет надеяться на получение композитных электропроводящих полимеров полианилин–фуксин (PANI-Fuc) с разнообразными спектрофизическими свойствами.

Нами были синтезированы композиты полианилин(83% масс)-фуксин(17%) с помощью метода окислительной полимеризации из водных растворов и изучены их свойства. Обнаружено, что сополимеры PANI-Fuc образуются только при длительной совместной полимеризации в кислой среде в водных растворах под действием $(NH_4)_2S_2O_8$ или $FeCl_3$. Эксперименты показали, что для образования пленок PANI-Fuc из-за медленной кинетики сополимеризации требуется время не менее 7-8 часов. Также обнаружено, что каталитические микроколичества водного раствора $FeCl_3$ способны приводить за 16-18 часов к сополимерам PANI-Fuc.

Полученные пленки композита PANI-Fuc имеют в видимой области спектра два основных пика поглощения. Один из них лежит в области 425-435 нм и принадлежит протонированным формам солянокислого полианилина, а второй находится в области 600-605 нм и принадлежит кластерам фуксина. Электропроводность композитов PANI-Fuc для случая полимеризации $(NH_4)_2S_2O_8$ или микроколичеством $FeCl_3$ составила $1{,}7\times10^{-4}$ См/см и $4{,}8\times10^{-4}$ См/см. Можно предполагать, что кинетика медленной полимеризации анилина каталитическим микроколичеством раствора $FeCl_3$ позволяет расти более длинным цепям полианилина и дает возможность встраиваться в них объемным и медленно-диффундирующим молекулам фуксина, что приводит к повышению электропроводности.

Были приготовлены и изучены композиты (PANI-Fuc)-поливиниловый спирт(75% масс.) и (PANI)-ПВС(75% масс.). Обнаружено, что проводимость композита (PANI)-ПВС(75% масс) составляет $1{,}2\times 10^{-9}$ См/см, тогда как проводимость композитов (PANI-Fuc)-ПВС(75% масс.) для случая полимеризации $(NH_4)_2S_2O_8$ или микроколичеством $FeCl_3$ составила $4{,}7\times10^{-9}$ См/см и $8{,}7\times10^{-9}$ См/см. Изучение магнитных характеристик методом ферромагнитного резонанса показало, что приготовленные композиты (PANI-Fuc)-ПВС(75% масс) обладают в 2,1 раза большими магнитными характеристиками по сравнению с композитами (PANI)-ПВС(75% масс.).

Свойства композитов полианилин-древесный уголь

Скрут К.А., Василиади Р.В., Нереуцкий Д.В. Мищенко Е.С., Бузько В.Ю.
Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
E-mail: Buzkomnmr@mail.ru

Композиты на основе органического электропроводящего полимера полианилина имеют высокие перспективы применения для легковесных создания радиоэкранирующих материалов для обеспечения электромагнитной совместимости в устройствах связи. Нами рассмотрен вариант получения *in situ* полианилина в микро- и мезопористой матрице на основе березового угля.

Обнаружено, что полианилин, синтезированный методом окислительной полимеризации пероксодисульфатом аммония в водных суспензиях березового

угля, помимо значимой электропроводности обладает также и заметно большими магнитными характеристиками по сравнению с чистым полианилином. Удельная электропроводность композита полианилин (20% масс.) – древесный уголь составляет $8{,}4\times10^{-6}$ См/см, а чистого солянокислого полианилина 3,5 См/см. По данным спектроскопии ферромагнитного резонанса в спектре ФМР композита полианилин (20% масс.) – древесный уголь помимо основного сигнала полианилина с g=1.99 присутствует также и широкий сигнал ферримагнитной природы с g=2.80. Рассчитанное поглощение энергии композитом полианилин (20% масс.) – древесный уголь почти выше на два порядка по сравнению с индивидуальным солянокислым полианилином. Это можно объяснить наличия взаимодействующих пара- и ферримагнитных центров в полученном композите полианилин-древесный уголь, что позволяет на его основе создавать эффективные легковесные радиоэкранирующие материалы для устройств мобильной связи.

Изучение параметров электромагнитного экранирования для композитов полианилин–полихлоропрен и (полианилин (20% масс.)–древесный уголь)–полихлоропрен толщиной 3,0 мм волноводным методом показало, что в области 2500-3500 МГц величина электромагнитного экранирования для них составляет -7,8 дБ и -11,6 дБ соответственно.

Таким образом, обнаружено, что солянокислый полианилин, выращенный *in situ* в матрице березового угля обладает заметными магнитными характеристиками и лучшими характеристиками удельного электромагнитного экранирования по сравнению композитом на основе чистого полианилина. По данным спектроскопии ферромагнитного резонанса это обусловлено высоким вкладом магнитных потерь в радиопоглощение полианилина, выращенного в матрице мезопористого углерода по сравнению с индивидуальным полианилином.

Двухслойные пленки. Их геометрическая и оптическая толщина

Сороколетова Н.А.[1], Беляев С.Н.[2]
[1] *Школа юного исследователя Института прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2] *Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: soroka_ptitsa@mail.ru

Тонкие плёнки золь-геля активно применяются в лазерной физике, солнечной электроэнергетике и наноэлектронике. Они существенно улучшают оптические свойства кристалла за счет того, что просветление конечного элемента увеличивается на 6-10%. Тонкие плёнки могут быть однослойные и многослойные, в зависимости от требуемых параметров оптического элемента и условий его экспуатации.

Просветляющее покрытие кристалла должно отвечать многим требованиям: максимальное просветление, минимальное светоотражение, низкий показатель преломления относительно кристалла KDP, а также устойчивость к физизическим и химическим воздействиям, истончению со временем. Данные параметры пленки можно достичь, подобрав толщину пленок SiO_2 и TiO_2 , количество и порядок их слоёв, таким образом, чтобы покрытие отражало менее 1% света, обладало низким рассеиванием света и после закаливания незначительно меняло свои изначальные свойства.

Растворы золя SiO_2 и TiO_2 готовились с использованием HCl и NH_3 в качестве катализатора (среды растворов кислотная и щелочная соответственно). Дисперсной средой служил изопропиловый спирт. Полученные растворы были нанесены на 20 кристаллов KDP. Растворы наносились с разной скоростью и образовывали разные по толщине и количеству слоёв плёнки. Все образцы закаливались в течение недели в сушильном шкафу при температуре 150°C. У готовых оптических элементов измерялись остаточное отражение и показатель преломления в течение месяца, а также светопропускание. Обобщение результатов показало, что покрытия, у которых показатель преломления 2-го слоя на 20% ниже показателя преломления 1-го слоя имели минимальную величину остаточного отражения, причём раствор золя TiO_2 показал большее остаточное отражение, а раствор золя SiO_2 большую пропускаемость света. Хорошую устойчивость к деградации показали все закаленные образцы.

Физико-химические основы получения моно-бутилбензолов

Спиридонов С.А., Востриков С.В., Нестерова Т.Н.
ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (СамГТУ), 443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244
E-mail: stas14437@gmail.com

Работа посвящена исследованию процесса получения моно-замещенных бутилбензолов. Каждый изомер имеет высокую ценность на мировом химическом рынке в зависимости от структуры алкильного заместителя:

- изобутилбензол – используется для получения лекарства – ибупрофена
- *н*-бутилбензол и *трет*-бутилбензол используются в качестве модельных соединений для различного вида экспериметов.
- *втор*-бутилбензол – используется для получения фенола и метилэтилкетона.

Эксперименту предшествовал термодинамический расчет системы бутилбензолов, который позволил определить оптимальные условия получения каждого из изомеров. В системе насчитывалось 35 компонентов, включающих в себя бензол, 4 моно-замещенных бутилбензолов и 30 ди-замещенных бутилбензолов. Расчет выполнен при различных температурах в широком

диапозоне мольных соотношений бутена к бензолу в сырье. Расчет был сопоставлен с результатами собственного эксперимента.

Эксперимент проводился в два этапа:

1. Алкилирование бензола линейными бутенами
2. Изомеризация реакционной массы в широком интервале температур, в присутствии каталитического комплекса на основе алюминия хлористого.

Анализ реакционной массы выполнялся методом газо-жидкостной хроматографии. Идентификация всех компонентов реакционной массы выполнена с помощью подкола индивидуальных соединений, с привлечением хромато-масс-спектрометрического анализа и постановкой специального химического эксперимента.

Всю полученную в ходе исследования информацию планируется рассмотреть в предстоящей конференции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания ФГБОУ ВО "СамГТУ" (код проекта: 1708).

Исследование влияния кремнийорганического полимера на образование накипи

Субботина К.О., Казаков В.Г., Федорова О.В.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: KatrinSubbotina@yandex.ru

Исследование касается процессов химической технологии, в частности проблем уменьшения накипеобразования на металлических теплообменных поверхностях при нагреве и выпаривании кристаллизующихся щелочных растворов.

Для выявления влияния ингибитора накипеобразования на кинетику инкрустирования теплообменной поверхности выпаривание щелочных растворов вели при различных концентрациях кремнийорганического жидкого полимера: 1; 5; 10; 50; 100 ppm. Осадок накипи становится рыхлым, не прочно связанным с поверхностью, а при концентрации 100 ppm образование накипи на теплообменной поверхности полностью предотвращается.

Рис.1. Контрольный опыт.

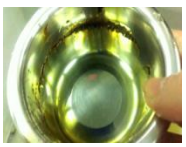


Рис. 2. Опыт с ингибитором накипеобразования.

На фотографиях показаны результаты выпаривания чёрного щёлока сульфатной целлюлозы от 20% до 84% а.с.в при концентрации в растворе 30 ppm (на сухое вещество) ингибитора образования накипи. При этом в контрольном опыте выпала вся гамма содержащихся в чёрном щёлоке сульфатного раствора твёрдых веществ (рис.1). Осадок обладал исключительно высокой адгезией к поверхности выпарной чашки. В опытах с ингибитором образования накипи при одинаковых условиях проведения опытов поверхность была зеркально чистой, без следов накипи (рис.2).

Эффект замедления накипеобразования растет при увеличении концентрации ингибитора, а при оптимальной концентрации ингибитора накипеобразования, образование накипи на теплообменной поверхности предотвращается.

Список литературы

[1] Сюгаев А.В., Ломаева С.Ф., Шуравин А.С. и др. // Коррозия: защита, материалы. 2007. № 1. С. 2.

[2] Защита трубопровода от коррозии: учеб. пособие для вузов/ Ф. М. Мустафин [и др.]. - СПб.: Недра, 2005 – 2007. Т. 1. - 2005. - 617 с.: цв. ил., табл., фото. - Библиогр.: с. 547.

[3] Защита трубопроводов от коррозии: учеб. пособие для вузов/ Ф. М. Мустафин [и др.]. - СПб.: Недра, 2005 – 2007. Т. 2. - 2007. - 702, [1] с.: цв. ил., табл. - (Сооружение трубопроводов : СТ). - Библиогр.: с. 653-669 (262 назв.).

10. Коррозия и защита от коррозии. Под ред. Семеновой И.В. -М.: физматлит, 2002.

Эффективность влияния поликарбоксилатных суперпластификаторов на свойства строительного гипса

Тарабанов Р.В., Гафурова А.В.

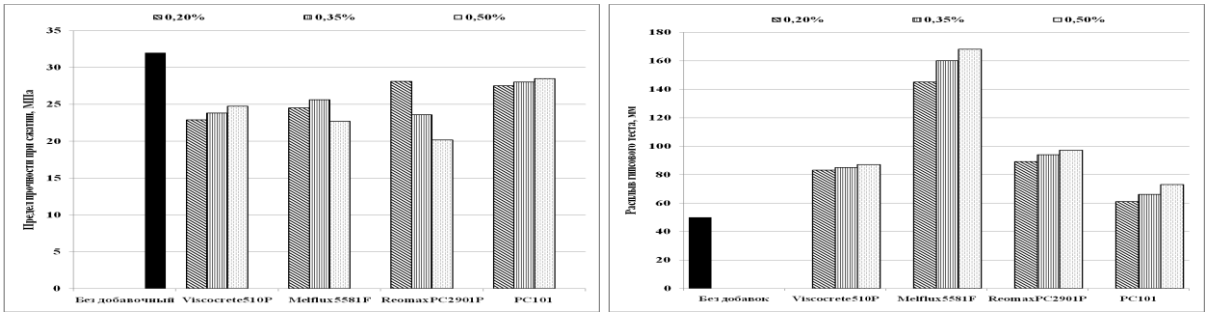
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

E-mail: tarabanovrv@gmal.com

Применение пластификаторов особенно актуально при разработке материалов на основе гипса: гипсовые шпатлёвки, гипсокартонные плиты и гипсовые напольные покрытия.

Суперпластификаторы (СП) на поликарбоксилатной основе – эффективные реологические и водоредуцирующие добавки для различных вяжущих композиций. Цель настоящей работы состояла в оценке влияния поликарбоксилатных суперпластификаторов разной структуры и производителей на свойства материалов на основе строительного гипса (β-$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$).

Оценено влияние различной концентрации СП (0,2-0,5%) при постоянном водогипсовом (В/Г) отношении на подвижность, сроки схватывания гипсового теста и прочность образцов на основе гипсового вяжущего. Результаты исследования представлены на рисунке.



а б

Рисунок. Влияние поликарбоксилатных пластификаторов: а - на подвижность гипсового теста при различных дозировках; б - на предел прочности при сжатии.

Показано, что введение СП в состав β-$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ приводит к повышению подвижности гипсового теста на (70-300%), причем наибольшее увеличение подвижности зафиксировано при использовании суперпластификатора марки Melflux 5581 F.

Установлено, что введение различных СП приводит к удлинению сроков схватывания гипса и небольшому снижению прочности.

В ходе проведённых экспериментов зафиксировано значительное увеличение прочности образцов при снижении В/Г отношения смеси.

Интегрированный метод газогидратной кристаллизации и мембранного газоразделения

Углов Н.С., Петухов А.Н., Воротынцев В.М., Воротынцев И.В.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е.Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: nikolay-uglov@mail.ru

В настоящее время одним из перспективных методов очистки и разделения газовых смесей может быть кристаллизационный метод разделения смесей с использованием газовых гидратов (газогидратная кристаллизация). Гибридные методы, т.е. совмещающие в одном аппарате несколько различных процессов разделения, в случаях, когда не удается получить требуемую степень разделения смеси при индивидуальном использовании каждого из методов, широко используются в практике получения высокочистых веществ.

Для повышения эффективности очистки веществ методом газогидратной кристаллизации, его также используют совместно с другими методами разделения. Для разделения смеси диоксид углерода и водорода использовали

двухкаскадную газогидратную кристаллизацию и мембранное газоразделение: обогащенная по CO_2 смесь газов после первого газогидратного кристаллизатора поступает на второй. Обеднённая по CO_2 газовая смесь из обоих кристаллизаторов поступает на вход газомембранного модуля и обогащается по диоксиду углерода.

Применение мембранных методов при газогидратной кристаллизации позволяет существенно повысить эффективность процесса разделения газов. Это обусловлено тем, что метод мембранного газоразделения позволяет отводить накапливающуюся в кристаллизаторе примесь, тем самым предотвращая ее концентрирование, приводящее к уменьшению эффективности очистки. Модель гибридного газогидратно-мембранного метода разделения и глубокой очистки газовых смесей была применена для расчета эффективности разделения смесей фреон 12-кислород и фреон 12-азот. Расчеты давления диссоциации для рассмотренных смесей показывают, что эти смеси образуют газовые гидраты в широком диапазоне давлений и температур.

Результаты расчетов эффективности разделения смесей фреон 12-кислород и фреон 12-азот по предложенной модели показали, что применение метода мембранного газоразделения для предотвращения концентрирования примеси в кристаллизаторе позволяет более чем на порядок повысить эффективность очистки фреона 12 от азота и кислорода методом газогидратной кристаллизации при доле отбора продукта не менее 0.6.

Список литературы

[1] В. М. Воротынцев, В. М. Малышев, И. В. Воротынцев, С. В. Батталов// Повышение эффективности метода газогидратной кристаллизации за счёт применения газоразделительных мембран. 2016.

Влияние температуры на процесс флокуляционной очистки отработанных минеральных масел

Фалалеева Т.С., Лопатина Е.В., Проскурина В.Е., Галяметдинов Ю.Г.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
v_proskurina@mail.ru

Регенерационная очистка отработанных изоляционных масел с помощью сополимеров акриламида и полимер-неорганических гибридов на их основе является перспективной с точки зрения природоохранной и экономической деятельности маслохозяйств.

В лабораторных условиях был исследован процесс флокуляции на отработанном масле марки ГК с высоким кислотным числом при температурах T=25°C и T=60°C. На рисунке проиллюстрирована температурная и концентрационная зависимость флокулирующего эффекта (D) для

неионогенного полиакриламида (Н), анионного (А) и катионного (К) сополимеров акриламида.

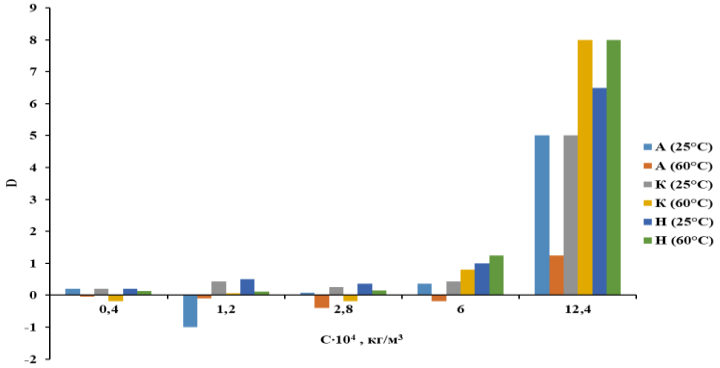


Рисунок. Температурная и концентрационная зависимость флокулирующего эффекта при седиментации маслосодержащей дисперсной системы с участием ионогенных сополимеров акриламида (А и К) и неионогенного полиакриламида (Н).

С ростом температуры и концентрации вводимой полимерной добавки отмечен рост флокулирующего эффекта для всех анализируемых полимерных образцов (А, К, Н). Наибольшие величины параметра D характерны при С = $1{,}24 \cdot 10^{-3}$ кг/м^3. При низких концентрациях полимерных добавок наблюдаются отрицательные значения параметра D, что свидетельствует о стабилизирующих свойствах используемых полимерных добавок. При этом в случае анионного сополимера акриламида с акрилатом натрия (А) роль температурного эффекта незначительна.

Список литературы

[1] Проскурина В.Е. Флокуляционный способ очистки маслосодержащих систем полимер-неорганическими гибридами. / Проскурина В.Е., Галяметдинов Ю.Г., Лопатина Е.В., Фалалеева Т.С. // Вестник технологического университета. 2016. Т.19. №14. С.5-9.

Исследование реакций гидротермального разложения двойных комплексных солей и применение их для получения нанесенных катализаторов

Хабарова Д.С., Тупикова Е.Н.
Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева, Самара, Россия
E-mail: daria.s.khabarova@gmail.com

Создание новых каталитических систем на основе платиновых металлов, обеспечивающих высокие степени превращения реагентов при низком содержании драгоценных металлов, является актуальной задачей. Одним из путей решения данной задачи является формирование нанесенных многокомпонентных фаз, сочетающих в себе платиновый металл, выполняющий основную каталитическую функцию, и соединения цветных

металлов, играющих роль стабилизатора или промотора. Для целенаправленного синтеза таких фаз перспективно использование двойных комплексных солей (ДКС) в качестве соединений-предшественников. Известен гидротермальный синтез дисперсных фаз платиновых металлов из их аммиачных комплексов. Мы предположили, что автоклавный термолиз двойных комплексов, состоящих из аммиакатов цветных металлов и хлороанионов платины, приведет к образованию многокомпонентных фаз из оксида цветного металла и металлической платины.

Целью нашей работы было исследование реакций разложения тетрахлороплатината (II) хлоропентамминкобальта (III) $[Co(NH_3)_5Cl][PtCl_4]$ и тетрахлороплатината (II) гексамминникеля (II) $[Ni(NH_3)_6][PtCl_4]$ в гидротермальных условиях и получение каталитических фаз.

Термолиз синтезированных комплексов проводили в автоклавах при температуре 190°С при постоянном перемешивании в течение 2,5 часов. Продукты термолиза исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. Было установлено, что в автоклаве комплексы подвергаются ряду последовательных превращений, приводящих к образованию частиц оксидов кобальта или никеля, на которых формируется металлическая платина в виде гладких сферических или в форме снежинок с лучиками частиц. Размер частиц составляет несколько мкм.

Каталитические свойства Pt-Co и Pt-Ni порошков испытывали в реакции разложения пероксида водорода. Полученные автоклавным методом нанесенные на стружку из нержавеющей стали (нс) или алюминиевые гранулы (Al) катализаторы исследовали в реакции дожига пропана в проточном реакторе с газохроматографическим анализом реакционной смеси.

Сравнение с монометаллическим платиновым катализатором, полученным аналогичным способом, показывает, что многокомпонентные системы проявляют ту же активность при меньшем содержании платины.

Исследование влияния оксигенатных добавок на увеличение качества моторных топлив

Хамидуллин Н.Н., Ситало А.В., Ялышев У.Р., Салихов Д.Ф., Хамидуллин Р.Ф.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: xamidyll@gmail.com

В связи с ежегодным ростом автопарка спрос на моторные топлива также повышается, необходима интенсификация и совершенствование процессов их получения. Одно из направлений расширения производства высокооктановых неэтилированных бензинов – применение кислородсодержащих компонентов (оксигенантов).

В работе были исследованы антидетонационные добавки и их влияние на значения коэффициента распределения детонационной стойкости (КРДС) прямогонной бензиновой фракции. В результате установлено, что ацетон, анизол, этилцеллозольв, бутилцеллозольв, этилкарбитол и бутилкарбитол могут добавляться в бензин. При этом КРДС бензина можно повысить с 0,71 до 0,84 ед. Из изученных оксигенатов наиболее эффективным является бутилкарбитол.

Исследованы бинарные смеси различных антидетонационных добавок. С помощью этих исследований установлены оптимальные соотношения добавок, повышающие октановое число бензиновой фракции. Выявлен синергетический эффект в совместном действии бинарных смесей различных антидетонационных добавок.

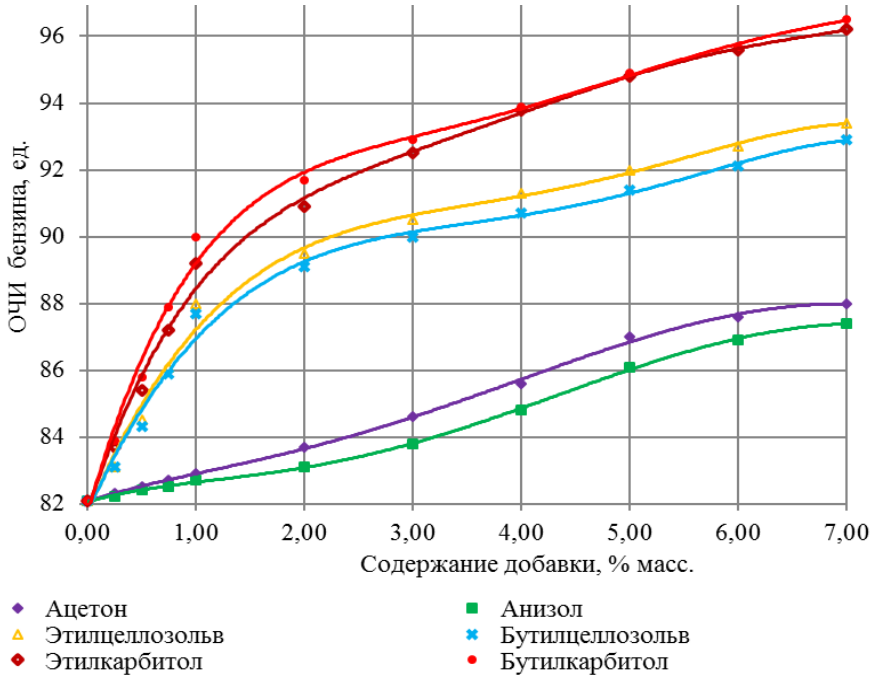


Рис. 1. Изменение ОЧИ в составах “бензин+добавка”
в зависимости от концентрации добавки.

Работы выполнялись в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» по теме: «Новые физико-химические технологии в процессах сбора, транспортировки, подготовки и переработки продукции скважин высоковязких и тяжелых нефтей» (Соглашение №14.577.21.0176, Уникальный идентификатор RFMEFI57715X0176).

Разработка огнетеплозащитных покрытий для резин на основе хлорсульфированного полиэтилена

Цыбулько Н.О., Кейбал Н.А., Руденко К.Ю., Каблов В.Ф.
Волжский политехнический институт (филиал)
ФГБОУ «Волгоградский государственный технический университет»
Волжский, Россия
E-mail: tsybulko.nadya@yandex.ru

В последнее время в области теплоогнезащиты одним из перспективных направлений стало создание гибких защитных покрытий, содержащих волокнистые наполнители, предназначенных для работы в условиях огневого воздействия и жестких тепловых напряжений. Кроме того, волокнонаполненные защитные покрытия способны не только повышать стойкость материала к внешним воздействиям без ухудшения комплекса основных свойств, но и придавать им ряд дополнительных свойств.

Целью работы является создание защитных покрытий для резин на основе хлорсульфированного полиэтилена с повышенной огнетеплостойкостью и адгезией к резинам путем их модификации пиролизованным ПВС волокном [1].

Установлено, что наиболее эффективное содержание углеродных волокон, способствующее максимальному увеличению адгезии покрытий на основе ХСПЭ к резинам составляет 1-2%, что позволяет повысить прочность связи вулканизованных резин на основе различных каучуков с покрытием в среднем в 1,5 раза.

Оценка стойкости к термоокислительной деструкции образцов по величине коксового остатка является одним из показателей термостойкости и косвенным показателем огнестойкости. Экспериментально доказано, что введение в композицию на основе ХСПЭ пиролизованного ПВС волокна способствует повышению стойкости покрытия к термоокислительной деструкции в среднем на 20-30%.

Таким образом, применение пиролизованных ПВС волокон в качестве наполнителей защитных покрытий на основе хлорсульфированного полиэтилена является эффективным способом защиты эластомерных материалов от высокотемпературного воздействия. При этом разработанные покрытия обладают повышенной прочностью связи с защищаемым материалом. Такой комплексный подход к улучшению свойств защитных полимерных материалов представляется, на наш взгляд, перспективным и может найти применение при разработке рецептур полимерных композиционных материалов.

Список литературы

[1] Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н., Кейбал Н.А. Модификация эластичных клеевых составов и покрытий элементсодержащими промоторами адгезии: монография. – Волгоград: «Политехник», 2010. – 238 с.

Металлопорфирины в качестве активного слоя органических полевых транзисторов

Чекусова В.П.[1,2], Труль А.А.[1,2], Киселёв А.Н.[2,3], Григорова О.К.[4], Колтышев Д.Р.[3], Сырбу С.А.[3], Агина Е.В.[1,2], Пономаренко С.А.[1,4], Белецкая И.П.[4]

[1]*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*

[2]*ООО «Технологии печатной электроники», Москва, Россия*

[3]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

[4]*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

E-mail: chekusova@printeltech.com

Металлопорфирины и их производные являются перспективными функциональными материалами для различных устройств органической электроники: органических полевых транзисторов (ОПТ), органических светоизлучающих диодов и органических фотоэлементов [1].

В работе модифицированные ранее с помощью катализируемой палладием С-Н-активации порфирины были использованы в качестве основы для полупроводникового слоя ОПТ. Из полученных металлопорфиринов были изготовлены монослойные пленки методом Ленгмюра-Шеффера, а также блочные плёнки методом вращающейся подложки. Морфологию пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии.

На основе полученных пленок были изготовлены ОПТ на кремниевой подложке с нижним затвором и нижними золотыми электродами. Установили, что полупроводниковые свойства проявляют только блочные плёнки металлопорфиринов. Полученные вольт-амперные характеристики транзисторов имеют вид типичный для полупроводников р-типа с подвижностью носителей заряда 10^{-6} см^2/Вс и пороговым напряжением -5В.

В работе также исследовано влияние пост-обработки полупроводникового слоя (отжига в парах растворителя) на его морфологию и электрические свойтсва. Установлено, что для обоих типов плёнок при отжиге происходит рекристаллизация с формированием поликристаллической неупорядоченной структуры. Электрические свойства для блочной плёнки сохраняются, хотя после отжига ухудшаются как подвижность носителей заряда, так и пороговое напряжение, которое смещается в отрицательную область, тогда как отожжённая монослойная плёнка электрических свойств не показывает.

«Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № РФФИ 16-29-05321 и 16-33-00175 мол_а».

Список литературы

[1] O. I. Koifman and T. A. Ageeva, Common Approaches to the Synthesis of Tetrapyrrole Macroheterocyclic Compounds: Promising Materials for Photovoltaic Devices // Polymer Science, Ser. C, 2014, 56, 84-10.

Исследование влияния полых углеродных микросфер, введенных в полидиметилсилоксан, на электрические свойства сферопластиков

Черняшкина Я.И.
Владимирский государственный университет им. А. Г. И Н. Г. Столетовых, Владимир, Россия
E-mail: jana.star555@yandex.ru

В данной работе исследованы электрические свойства композиционных материалов на основе полых углеродных микросфер и полидиметилсилоксанового эластомера. Экспериментально установлена точка перколяции. Изучено влияние наполнителя на радиопоглощающие свойства.

Основное применение сферопластиков с полым сферическим наполнителем (синтактических пен, синтактных пенопластов) – теплоизоляция с высокими физико-механическими характеристиками [1], теплозащита высокоскоростных летательных аппаратов [2], герметизирующие составы [3].

В приведенной работе в качестве связующего использовался низкомолекулярный диметилсилоксановый каучук с концевыми гидроксильными группами СКТН-1. В качестве отвердителя использовался катализатор К-18. Углеродные микросферы получали путем пиролиза фенолформальдегидных полых микросфер в среде аргона при температуре 1473 К в течение 4 часов.

Для измерения электрической проводимости сферопластиков использовалась измерительная ячейка, состоящая из двух электродов из нержавеющей стали и прижимного устройства.

По результатам проведенного исследования можно сделать вывод, что использование полых углеродных микросфер позволяет получать электропроводящие сферопластики пониженной плотности. Экспериментально определенная точка перехода в электропроводящее состояние соответствует 26% (об.) содержанию наполнителя в сферопластике.

Установлено, что температурная зависимость электрической проводимости ослабевает с ростом содержания полупроводника в сферопластике.

Наибольшее поглощение электромагнитного излучения сферопластиком в СВЧ-диапазоне наблюдается вблизи точки перехода сферопластика в электропроводящее состояние (волноводный метод исследования).

Результаты работы могут найти прикладное применение в различных отраслях народного хозяйства страны, в том числе в медицинской технике для частичного снижения фона электромагнитного излучения и т.д.

Список литературы

[1] Chukhlanov V.Yu., Tereshina E. N. // Polymer Science, Ser. C. – 2007. – Vol. 49. – N. 3. – P. 288 – 291.
[2] Чухланов В. Ю., Жилин Д. В. // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – № 4. – С. 56 – 59.
[3] Blythe T., Bloor D. Electrical Properties of Polymers. London: Cambridge University Press. – 2008. – 496 p.

Влияние легирования катионами олова (II) на температуру Кюри SbSI

Чиркова Д.В., Лупейко Т.Г., Лисневская И.В.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: dchirkova@sfedu.ru

Сульфоиодид сурьмы (SbSI) - один из важных сегнетоэлектрических халькогалогенидных материалов. Интерес к нему вызван тем, что он обладает высоким значением объемного пьезомодуля (d_v= 800 - 900 пКл/Н) и ряда других электрофизических характеристик [1], что важно при создании гидроакустических и других электромеханических преобразователей. Ограничениями для широкого применения этого материала стали его близкая к комнатной температура Кюри (T_c) а также длительная, энергозатратная и взрывоопасная технология его синтеза [2]. И если вторая проблема была в недавнее время практически решена [3], то исследования в области легирования SbSI с целью изменения температуры его фазового перехода по-прежнему актуальны.

Нами изучалось влияние гетеровалентного легирования катионами Sn(II) на электрофизические свойства SbSI. Как видно из рис. 1, температура Кюри образцов SbSI с повышением содержания катионов Sn(II) изменяется нелинейно с очевидным ослаблением роста по мере увеличения содержания вводившейся легирующей добавки. Таким образом, легирование сульфоиодида сурьмы ионами Sn(II) приводит к увеличению температуры Кюри данного материала, однако механизм этого влияния требует дальнейшего исследования.

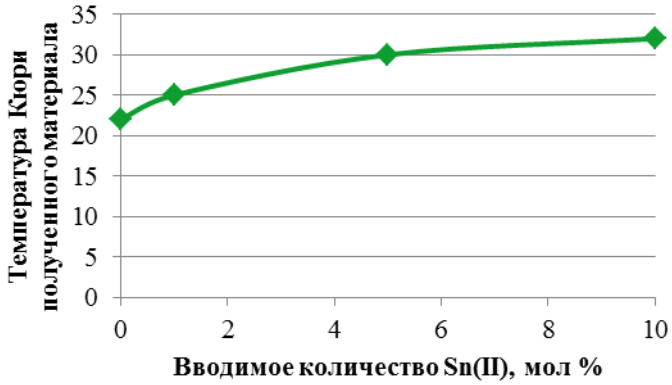


Рис. 1. Изменение температуры Кюри образцов SbSI, легированных катионами Sn(II).

Список литературы

[1] Герзанич Е.И., Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики типа A(V)B(VI)C(VII). М.: Наука, 1982.
[2] Мерц В.И., Нитше Р. // Известия АН СССР. Серия физическая. 1964. Т.28. №4. С.681-682.
[3] Рыбина И.Н. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Новочеркасск, 1998.

Влияние условий синтеза на свойства наноразмерного Fe_3O_4

Шамрай И.И., Мироненко И.О., Коротких О.В., Бузько В.Ю.
Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
E-mail: Buzkomnmr@mail.ru

Наноразмерный магнетит Fe_3O_4 является перспективным магнитным наноматериалом для создания покрытий и композитов для обеспечения электромагнитной совместимости радиоэлектронной аппаратуры на сверхвысоких частотах. Однако практическое получение наноразмерных магнитных порошков Fe_3O_4 водными методами в больших количествах сталкивается с необходимостью работы с большими объемами растворов, из которых наночастицы Fe_3O_4 трудно отделить по причине их значительного прохождения через бумажные, тканевые и керамические фильтры. Практическое создание полимерных радиоэкранирующих нанокомпозитов на основе Fe_3O_4 в свою очередь сталкивается с проблемой, что магнитные и радиоэкранирующие характеристики наночастиц Fe_3O_4 сильно зависят от размеров, формы и степени их агломерации.

Нами изучены особенности синтеза магнитных наночастиц Fe_3O_4 из водных растворов смеси хлоридных или сульфатных солей Fe(II) и Fe(III) путем осаждения магнетита концентрированными растворами NH_4OH. Обнаружено, что наночастицы Fe_3O_4 полученные из растворов с непрерывным перемешиванием реакционной среды при добавлении NH_4OH, заметно отличаются по структурным и магнитным свойствам от наночастиц Fe_3O_4, полученных без перемешивания. Так магнитные характеристики наночастиц правильной округлой формы средним размером 17±5 нм, полученных без перемешивания, заметно сильнее магнитных характеристик наночастиц искаженной ограненной формы средним размером около 21±6 нм, полученных в ходе механического перемешивания. При использовании перемешивания реакционной среды переменным магнитным полем, образующиеся наночастицы Fe_3O_4 содержат заметное количество столбчатых наноразмерных агломератов и характеризуются плохо воспроизводимыми магнитными и радиоэкранирующими свойствами. Также обнаружено, что использование мощного электромагнита для отделения наночастиц Fe_3O_4 от маточного раствора также приводит к образованию столбчатых наноагломератов.

Для целей получения наноразмерных частиц Fe_3O_4 с воспроизводимыми магнитными характеристиками наиболее оптимальным оказался метод осаждения Fe_3O_4 из водных растворов избытком NH_4OH при значении pH около 9,0±0,5 и температуре 60^0C из смеси солей $FeSO_4$ и $FeCl_3$, с последующей трехкратной промывкой декантированного Fe_3O_4 этанолом и сушкой на воздухе в течении 3-5 суток. В нашей реализации этот метод устойчиво давал образцы слабо агломерированных наночастиц Fe_3O_4 со средним размером от 15 до 22 нм с хорошо воспроизводимыми радиоэкранирующими характеристиками по данным метода ферромагнитного резонанса.

Природные минералы – модификаторы свойств шерстяного волокна

Шамсуддинова Э.Г.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: Elvira.Shamsuddinova@yandex.ru

Последние десятилетия были ознаменованы внедрением в отделочное производство ряда принципиально новых технологических решений, но не все они являются безопасными. На сегодняшний день лидирующую позицию занимает вопрос экологии. Ввиду этого, стоит задуматься об альтернативном решении технологических проблем с использованием безопасных средств.

Известно, что шерсть обладает целым комплексом уникальных свойств: имеет лучшие среди натуральных волокон показатели теплозащиты, высокие потребительские свойства, обладает эластичностью, но, тем не менее, этот природный материал не лишен недостатков. Главным изъяном является низкая устойчивость к неблагоприятным факторам: в первую очередь солнечному свету, влаге, температуре, действию микроорганизмов.

На кафедре ХТВМ ИГХТУ предложен способ обработки шерстяного волокна водной дисперсией алюмосиликатов, к которым в первую очередь относятся природные глинистые минералы. Их предварительно измельчают погружают шерсть в дисперсию и с помощью шейкер-установки при комнатной температуре добиваются равномерного распределения и фиксации микрочастиц на поверхности волокна. Технология является чистой и безотходной.

Обработка шерсти алюмосиликатами, дает возможность в несколько раз снизить ее повреждаемость микроорганизмами. Биостойкость волокна подтверждает т.н. «почвенный» тест, который заключается в выдерживании образцов в течение 30 суток во влажной земле при комнатной температуре. Протекторные свойства алюмосиликатов позволяют улучшить светостойкость шерсти, что доказывается экспериментом, в ходе которого волокно облучается светом с длиной волны 313 нм, после чего оценивается его деструкция по изменению прочности на разрыв отдельных волокон. Присутствие алюмосиликатов на поверхности волокна увеличивает прочностные и упруго-эластические свойства шерстяных материалов: прочность шерстяной пряжи на разрыв увеличивается на 10-20 %, возрастает мягкость шерстяного полотна.

На основе полученных результатов были определены качественные параметры минералов, которые наиболее подходят для улучшения свойств шерстяного волокна. В первую очередь эти алюмосиликаты характеризует мелкодисперсность, наличие в составе оксида титана и малое содержание солей железа. Результаты работы имеют важное практическое значение и могут быть использованы для производства изделий из натуральной шерсти, эксплуатируемых в условиях повышенной влажности и контакта с землей, а также в условиях долгого пребывания на свету.

Разработка набухающих резин для пакеров

Шапоров Е.В., Ситников Е.Е., Каблов В.Ф., Кейбал Н.А., Крекалева Т.В.
Волжский политехнический институт (филиал)
ФГБОУ «Волгоградский государственный технический университет»
Волжский, Россия
E-mail: shaporov.e@mail.ru

Современные технологии по предупреждению и ликвидации поступающей в скважину воды весьма разнообразны и включают большое количество как химических, так и технических способов изоляции пластов. Одним из возможных методов является применение набухающих эластомерных пакеров. Составы резины, из которых изготавливаются набухающие пакеры, реагируют на скважинные флюиды, буровой раствор, жидкости для закачивания скважин и способны увеличиваться в объеме до 3 раз относительно объема, занимаемого при спуске в скважину. Преимущество набухающих пакеров состоит в том, что в их конструкции отсутствуют подвижные части, что дает возможность избежать проведения специальных операций. Уплотнительный элемент у разбухающих пакеров обладает способностью к самовосстановлению герметизирующих свойств.

Необходимость выполнение работ по разработке рецептур водонабухающих резин связано с импортозамещением набухающих пакеров ранее импортируемых из-за рубежа.

Целью данной работы является исследование гидросорбционных, а также физико-механических свойств резин на основе дивинил-нитрильного каучука, содержащих в качестве гидрофильной добавки – сополимер акриламида.

Разработанные резиновые смеси готовились смешиванием в микросмесителе типа 211.822 ПС и на лабораторных вальцах ВЛ 320/160 с регулируемым обогревом при 50 °С. Образцы для определения свойств резин вулканизовались при температуре 150 °С в течение 30 мин. Для оценки качества разработанных резин использовались стандартные методы определения упруго-прочностных свойств при растяжении и набухании в жидкостях.

Результаты исследования физико-механических свойств показывают, что с увеличением гидрофильной добавки в вулканизатах резиновой смеси, наблюдается уменьшение условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве по сравнению с вулканизатом базового варианта.

Изменение массы образцов, содержащих сополимер акриламида при контакте с водой в течении 5 суток по сравнению с вулканизатом базового варианта увеличивается в 40 раз, а при контакте с 22 % водным раствором NaCl в течении 50 суток достигает 95 %, что позволяет рекомендовать её для изготовления водонабухающих пакеров.

Оценка условного показателя структуры традиционно используемых и разработанных полимерно-композиционных загустителей

Шарипов М.С.
Бухарский государственный университет, Бухара, Республика Узбекистан
E-mail: mssharipov@bk.ru

В настоящее время за рубежом доминирующее положение для связующих и загустителей занимают акрилаты различного строения, а также производные целлюлозы и в меньшей степени производные крахмала. При этом связующие и загустители должны иметь высокую адгезию к волокнистому материалу, а также давать гомогенные растворы, что особенно важно при печати сетчатыми шаблонами [1]. Не менее сложная задача - нахождение оптимальной структуры полимеров, обладающих высокой загущающей способностью и не вызывающих повышение жесткости тканей. При этом загуститель должен быть реологически и тиксотропно близким к традиционным альгинатным загустителям (табл.)[2].

Таблица. Условные показатели структуры традиционных и разработанных загустителей.

Груп-па	Загуститель	Концентрация за-густок,%	Вязкость при ε=0,4сек$^{-1}$, $\acute{\eta}_1$	Вязкость при ε=3,122·10^3 сек $^{-1}$, $\acute{\eta}_2$,	Показатель структуры $ПС_{усл}$
1	Na-КМЦ	9,0	183,8	2,47	72,85
	Альгинатная	8,0	219,4	6,56	32,70
	ОК-ГИПАН-Унифлок	7,0	233,8	5,65	41,34
2	КМК	8	214,0	3,17	67,5
	Манутекс	2,5	441,4	1,83	247,6
	Полупринт	4	366,4	1,78	226,9
	Импринт	6	872,4	3,86	214,7

Из таблицы загустители, входящие в первую группу, характеризуется значительно меньшими величинами $ПС_{усл}$ по сравнению с загустителями второй группы. Для разработанного нами композиционного загустителя на основе окисленного крахмала риса (ОК) и синтетических полимеров, (унифлок и гидролизованный полиакрилонитрил (ГИПАН)) являющийся продуктами местного производства, характерна сравнительно меньшая потеря вязкости в процессе механического разрушения. Это обеспечивает большую стабильность при работе с указанными загустителями из композиций на печатной машине.

Список литературы

[1] Кричевский Г.Е. Основные тенденции в развитии химической технологии отделки текстильных материалов. Революция или эволюция.//Текстильная химия. 1997.спец. выпуск №1(10). С.14-34.

[2] Ихтиярова Г.А. Создание высокоэффективных смешанных загусток и разработка технологии печатания хлопчатобумажных тканей на их основе: Дисс…д-ра.хим.наук. –Ташкент, 2012. - 237 с.

Коллоидно-химические свойства бикомпонентных золей состава $Y_2O_3 – Al_2O_3$ и золь-гель синтез керамических материалов на их основе

Шведова М.А., Волкова А.В., Ермакова Л.Э., Голикова Е.В.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: st050476@student.spbu.ru

Поликристаллические керамические материалы на основе иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) находят широкое применение в оптике, приборостроении, медицине. Перспективным способом получения таких материалов представляется золь-гель синтез с использованием в качестве прекурсоров бикомпонентных золей состава $Y_2O_3 – Al_2O_3$, что может позволить получать материалы достаточной чистоты со строго заданным стехиометрическим составом при более низкой, чем для твердофазного синтеза, температуре спекания. Для оптимизации условий синтеза необходимо обладать информацией о коллоидно-химических свойствах смесевых золей, их агрегативной устойчивости.

В связи с этим в данной работе были изучены электроповерхностные свойства бикомпонентных гидрозолей состава $Y_2O_3 – Al_2O_3$ на фоне растворов NaCl в широком диапазоне pH, а также осуществлен золь-гель синтез композитных материалов на их основе. В качестве объектов исследования и прекурсоров к золь-гель синтезу были выбраны коммерческие порошки оксида иттрия марки «Aldrich» ($S_{уд.}$ = 37 м^2/г) и оксида алюминия марки «Degussa» ($S_{уд.}$ = 95 м^2/г), которые смешивали в стехиометрических соотношениях (Y_2O_3 : Al_2O_3) 3:5, 3:7, 1:4, 3:17 и 1:9.

Золь-гель синтез проводили при pH ~ 11, необходимом для формирования вязкого пространственного каркаса из частиц оксида алюминия, препятствующему седиментации частиц Y_2O_3. Такая система обладает достаточной плотностью и высокой однородностью, что способствует сохранению стехиометрического состава и снижению температуры фазовых переходов в исследуемой системе. Термообработку образцов осуществляли постадийно в интервале температур 60 – 1200 °C, варьируя ее длительность. При этом контролировали изменение фазового состава, целостность и физические свойства полученных образцов. Установлено, что образование фазы ИАГ происходит при температуре 1200 °C, при этом открытая пористость во всех образцах составила примерно 50%, а кажущая плотность полученных материалов составила приблизительно 2 г/см^3.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект 17-03-01228.
Исследования проведены с использованием оборудования Ресурсных Центров СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» и Междисциплинарного Ресурсного Центра по направлению «Нанотехнологии».

Влияние углеродных нанотрубок на механические и транспортные свойства полисульфона

Шестоперова Т.А.[1], Отвагина К.В.[2], Сазанова Т.С.[2], Атласкин А.А.[2], Рябов С.А.[1]
[1]*Нижегородский государственный университет им Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия*
e-mail: tatyshestoperova@gmail.com

Полисульфон – полимер, широко применяемый в автомобильной и авиакосмической промышленности, медицине, полимерной оптике и других областях техники благодаря комплексу полезных свойств: термопластичности, термостойкости, огнестойкости, химической стойкости во всех областях pH, устойчивости к окислителям, низкой текучести и др. Физическая и химическая модификация полимера расширяет возможные области применения полисульфона. Получение нанокомпозитов на основе полисульфона и углеродных нанотрубок (УНТ) придает материалу новые свойства: увеличенную механическую прочность, электропроводность, пористость и позволяет создавать функциональные материалы для микроэлектроники и мембранного разделения жидких и газовых сред.

Целью работы являлось получение пленочных материалов на основе полисульфона и УНТ, установление оптимальной концентрации нанонаполнителя в нанокомпозите, изучение физико-механических, структурных и транспортных свойств, полученных материалов.

В качестве полимерной матрицы в работе использовали полисульфон марки ПСК-1. УНТ были предоставлены НПО «Графит». Пленочные материалы были получены методом полива на инертную подложку. Физико-механические свойства - относительная деформация ε (%), и разрушающее напряжение σ (МПа), - определяли на универсальной испытательной машине Zwick Z005 (Германия). Поверхность образцов изучали методом АСМ на сканирующем зондовом микроскопе SPM-9700 (Shimadzu, Япония) в полуконтактном режиме. Транспортные свойства изучали на тестовых газах: N_2, CO_2.

Были получены пленочные материалы толщиной от 20 до 40 мкм с различным содержанием УНТ от 0,01 до 0,5 масс.%. Установлено изменение структуры поверхности образца при введении модифицированных УНТ. Обнаружена экстремальная зависимость физико-механических свойств полимерного нанокомпозита в интервале концентраций УНТ. Выявлено значительное увеличение проницаемости по CO_2 полисульфона, модифицированного УНТ по сравнению с чистым полисульфоном.

Исследование инулина MALDI-TOF масс-спектрометрией

Шипилова А.С., Князев А.В., Гусарова Е.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: 28_stasy@bk.ru

Инулин – натуральный пищевой функциональный ингредиент, по своим свойствам относящийся к группе пребиотиков и имеющий обширную сферу применения. Известно, что чем выше средняя степень полимеризации, тем эффективнее биологическая активность инулина [1]. Ввиду важности влияния молекулярной массы на функциональные свойства инулина, наше исследование ставит своей целью возможность и целесообразность использования MALDI-TOF масс-спектрометрии для идентификации инулина и определения его степени полимеризации, а, следовательно, и биологической активности.

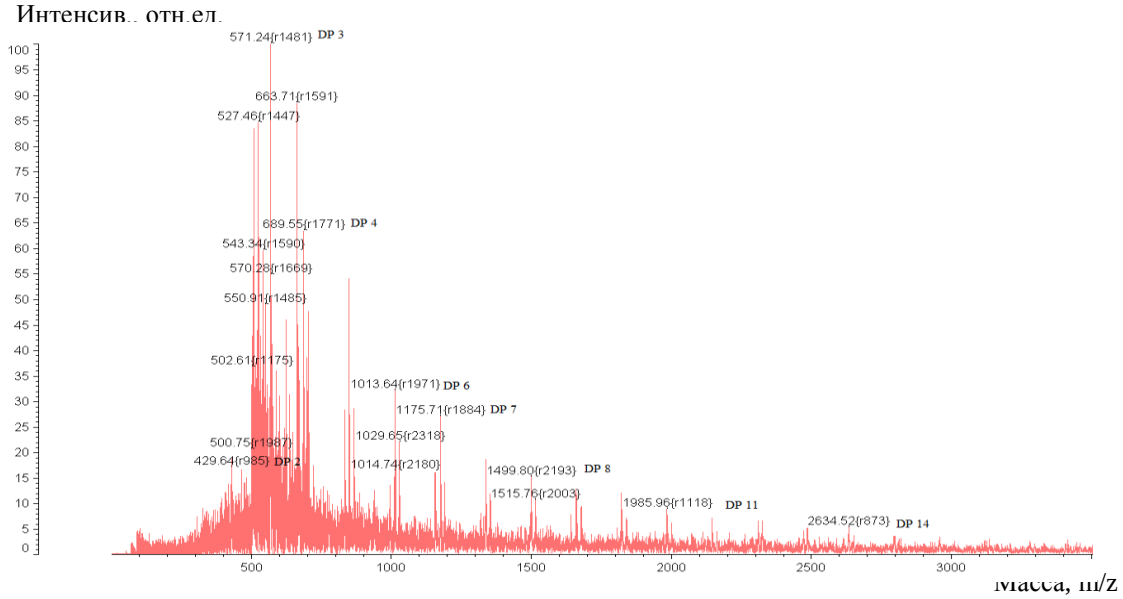


Рис. 1. MALDI-масс-спектр инулина на матрице DHB.

В ходе работы было выяснено, что более воспроизводимый эксперимент и более качественный спектр получался при использовании в качестве матрицы 2,5-дигидроксибензойной кислоты (DHB). На рис.1. представлен масс-спектр инулина, полученный на лабораторном комплексе на основе метода MALDI-TOF масс-спектрометрии марки AXIMA Confidence iDplusPerformance. Из экспериментальных данных была определена степень полимеризации инулина. На основании экспериментов с инулином европейского качества, был сделан вывод о том, что MALDI-TOF масс-спектрометрия более эффективна при определении средних и низких степеней полимеризации.

Список литературы

[1] Franck A. // Food polysaccharides and their applications. 2006. CRC Press.
[2] Evans M., Gallagher J.A., Ratcliffe I., Williams P.A. // Food Hydrocolloids. 2016. V. 53. P. 155-162.

Улучшение деформационных свойств полиэфирсодержащих волокнистых материалов

Щавлев М.П., Сокушева И.С., Смирнова С.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: maks.shchavlev.94@mail.ru

Производство химических волокон к началу третьего тысячелетия стало одной из важнейших отраслей мировой промышленности. Причинами, стимулирующими быстрый рост, являются:

- экономическая целесообразность производства химических волокон;
- разнообразие свойств и высокое качество изделий из химических волокон [1].

После формования, удаления примесей и сушки химические волокна, как правило, непригодны для дальнейшей текстильной переработки, это связано с образованием ворса во время движения нити по нитепроводящим деталям, слипания штапельных волокон во время чесания, неправильной формы паковок или неравномерной крутке, выпадения волокон из ленты и т. п.

Волокна (нить) нужно обработать поверхностно-активными, замасливающими, и другими текстильно-вспомогательными веществами (ТВВ), с целью повышения эффективности дальнейшей переработки.

Целью настоящей работы явилась разработка эффективного авиважного препарата, позволяющего регулировать поверхностные свойства и улучшать деформационные характеристики полиэфирсодержащих волокнистых материалов в чесании и прядении.

В работе проведена комплексная оценка влияния ряда индивидуальных ТВВ, выпускаемых отечественными химическими предприятиями, на прочностные характеристики (разрывную нагрузку, разрывное удлинение и жесткость при кручении) текстильных полуфабрикатов.

Полученные в работе результаты позволили из числа исследованных нами препаратов отобрать наиболее эффективные, которые улучшают деформационные характеристики полиэфирных и смесовых материалов, т.е. повышают прочность (нитей на 3-12% и волокон в среднем 18-20%) эластичность (на 10-20%) и мягкость (в среднем на 15-18%) анализируемых текстильных материалов.

Список литературы

[1] Смирнова С.В. Повышение эффективности авиважной обработки полиэфирсодержащих волокнистых материалов / С.В. Смирнова, О.И. Одинцова, О.К. Смирнова // Рос.хим.ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2015. т. LIX. №3. С. 124-130.

Влияние глицерина на электрохимическое восстановление ионов шестивалентного хрома

Эркабаев Ф.И.
Институт общей и неорганической химии АН РУз, Ташкент, Узбекистан
E-mail: erkabaevf@rambler.ru

В гальванических цехах электрохимические процессы хромирования связаны с электрохимическим восстановлением ионов шестивалентного хрома.

В данной работе в качестве добавки в электролит нами был использован многоатомный спирт – глицерин. Известно, что при электролизе хрома из электролита, выход хрома по току составляет всего 14-15%. Механизм электролиза хрома заключается в восстановлении шестивалентного хрома до трехвалентного, а затем до металлического хрома.

По мнению авторов, многоатомные спирты (глицерин, ксилит, сорбит и т.д.) являются восстановителем и комплексообразователем. Нами изучено электрохимическое восстановление ионов шестивалентного хрома в присутствии глицерина в различных концентрациях.

Ионы трехвалентного и шестивалентного хрома определяли спектрофотометрическим методом. Опыты проводили в электролите завода ТашОРМЗ, с составом CrO_3 – 250 г/л; H_2SO_4 – 25 г/л, при плотности тока 2,5 А/дм^2 в течение часа, при температуре 50-60^{0}С в присутствии различных количеств глицерина (от 0,25 до 3 %) в 200 мл электролита.

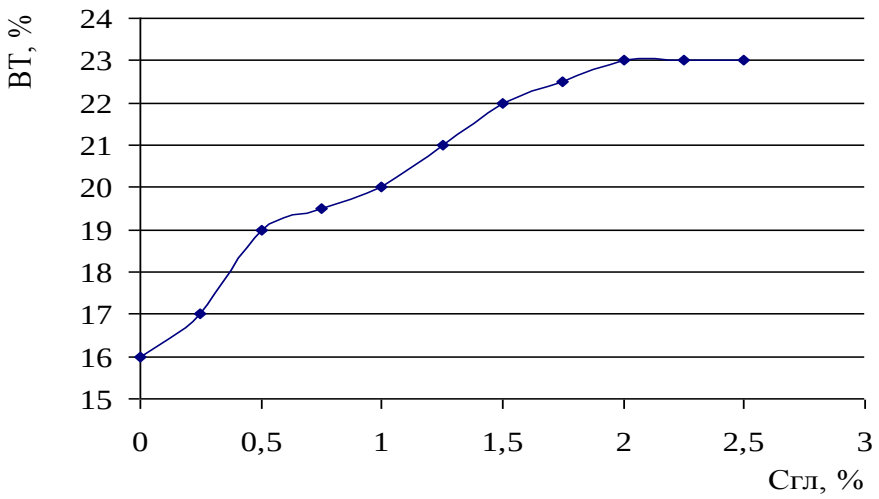


Рис. 1. Влияние концентрации глицерина на выход по току хрома. Катод - графит; анод - свинец (2 шт); V=200 мл; СгО3=50 г/л; H2S04=2,5 г/л; Дк=10А/дм2; t =50-60° С.

Опытные данные показали, что увеличение содержания глицерина в электролите до 1,5 % увеличивает выход по току хрома от 15 до 22,9%. Дальнейшее увеличение содержания глицерина в электролите не влияет на выход по току.

Разработка клеевых композиций на основе хлорсодержащих каучуков, модифицированных фосфорборазотсодержащими соединениями

Юмагулова Ю.И., Сметанников С.М., Кейбал Н.А., Каблов В.Ф.
Волжский политехнический институт (филиал) Волгоградского государственного технического университета, Волжский, Россия
E-mail: ulu19071994@mail.ru

Наиболее перспективной задачей является модификация полимерных клеевых композиций, соединениями, в которых присутствуют адгезионно-активные группы – аминогруппы, гидроксильные, галогенсодержащие, и т. п. С позиции современных тенденций развития химической технологии актуальным является разработка таких модификаторов, которые исключали бы выделение вредных побочных продуктов и протекали при нормальных температурах.

Целью данной работы является разработка фосфорборазотсодержащих модификаторов и их применение в клеевых составах на основе полихлоропрена в качестве модификаторов адгезии.

Нами был проведен синтез и изучены некоторые свойства фосфорборазотсодержащей модифицирующей добавки на основе эпоксидной диановой смолы, анилина и фосфорборсодержащего олигомера. Наличие в составе разработанных модификаторов атомов P, B, N позволяет прогнозировать эффективность полифункционального действия при использование указанных модификаторов в эластомерных материалах [1]. При исследовании влияния полученных фосфорборазотсодержащих модификаторов на адгезионные свойства клеевых составов на основе полихлоропрена при склеивании резин друг с другом установлено, что наибольшие показатели адгезионной прочности достигаются при введении указанных модификаторов в клеевые составы в количестве 0,5 – 1%. Прочность клеевого соединения возрастает в среднем на 65 – 75 %.

Таким образом, применение фосфорборазотсодержащих модифицирующих добавок является эффективным способом улучшения адгезионных свойств клеевых составов на основе хлорсодержащих каучуков.

Рис. 1. Фотография образцов резин для оценки адгезионной прочности клеевого соединения.

Список литературы

[1] Кейбал Н.А. Модификация клеевых составов на основе полихлоропрена новыми эпокси- и аминосодержащими промоторами адгезии: автореф. дис. на соиск. уч. степ. к.т.н. / Волгоградский государственный технический университет. Волгоград, 2006. – 150 с.

«Создание системы оперативного мониторинга активности каталитических систем установок гидроочистки дизельного топлива в ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез»

Якупов Ш.И.[1], Голубев И.Ю.[2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез», Кстово, Россия*
E-mail: Shamil.Yakupov@lukoil.com

В представленной работе проведен глубокий анализ работы установок гидроочистки дизельного топлива на предприятии ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез», в результате которого выявлено, что эксплуатация данных объектов осуществляется без учета изменения текущей активности каталитических систем, что ведет к необоснованным экономическим потерям предприятия.

На основе результатов математической обработки и регрессионного анализа статистических данных работы установок гидроочистки определены эмпирические закономерности, на основе которых разработана система оперативного мониторинга активности каталитических систем гидроочистки, включающая функцию расчета оптимальной температуры процесса [1]. Предложенные в работе решения позволяют снизить инерционность управления процессом гидроочистки за счет своевременного прогнозирования оптимальной температуры в реакторах, что в свою очередь ведет к уменьшению случаев отклонения качества гидроочищенного продукта от установленных требований, а также способствует снижению деактивации катализатора и повышению энергоэффективности установок за счет снижения затрат на нагрев сырья. При этом система управления производством и качеством дизельного топлива на предприятии не претерпевают существенных изменений. При планировании производства оценка динамики изменения активности каталитических систем позволяет более рационально с экономической точки зрения определять время останова объектов на ремонт и оптимально распределять потоки компонентов сырья между установками гидроочистки.

Таким образом, реализация оперативного мониторинга активности каталитических систем гидроочистки на предприятии позволит повысить экономическую эффективность эксплуатации установок гидроочистки дизельного топлива, позволит оптимизировать режим и повысить энергоэффективность установок гидроочистки дизельного топлива.

Список литературы

[1] Majak Mapiour, Kinetics and Effects of H_2 Partial Pressure on Hydrotreating of Heavy Gas Oil // University of Saskatchewan. Canada: 2011. – 203 p.

XX ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ-ХИМИКОВ (с международным участием)

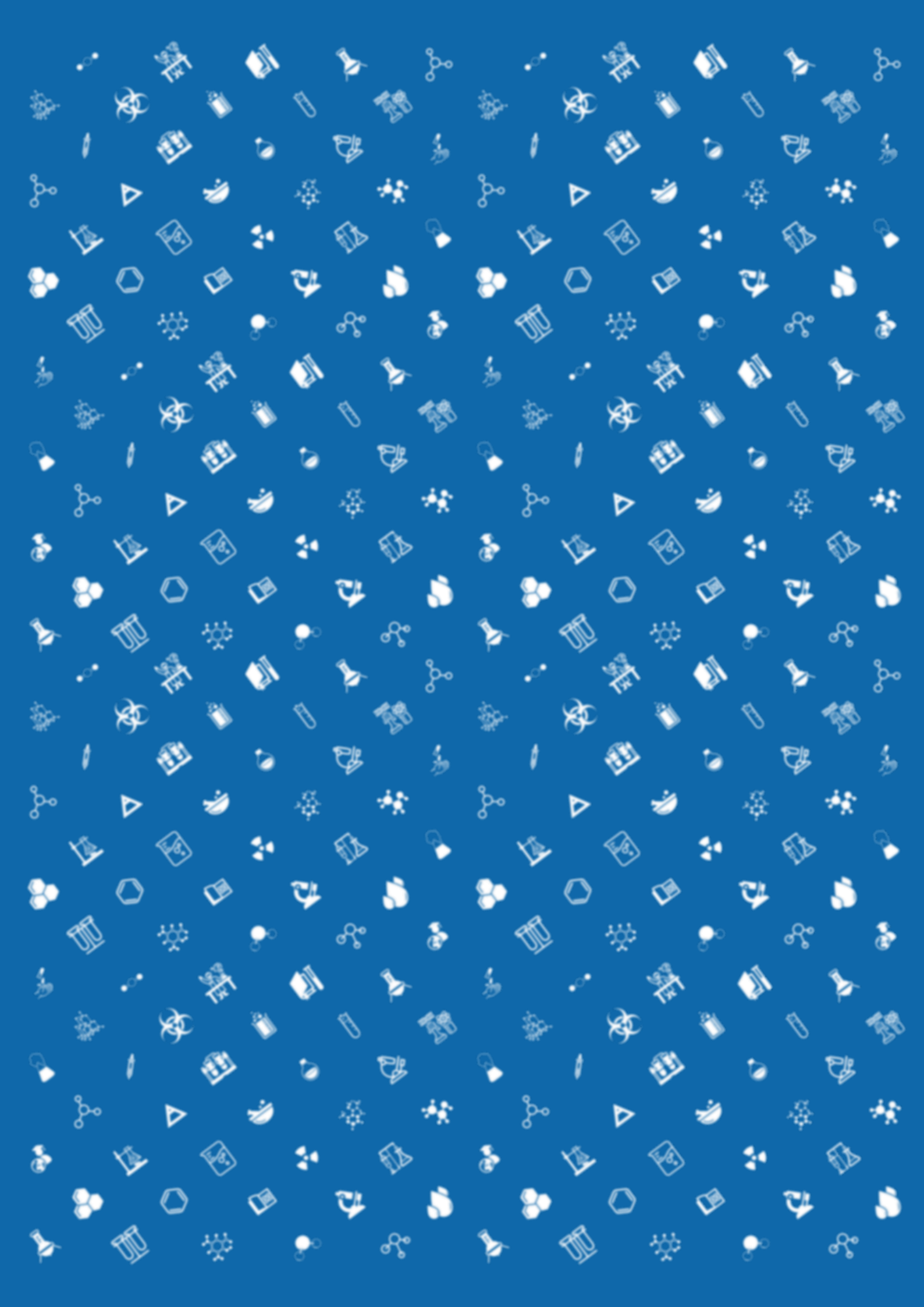
ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Нижний Новгород, 18-20 апреля 2017 г.

Печатается в авторской редакции

Ответственные за выпуск:
А.В. Князев, Е.А. Асабина

Оригинал-макет:
Е.А. Асабина, Е.Н. Буланов

Формат
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л.
Заказ № . Тираж экз.

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии «Ледокол»
603009, г. Нижний Новгород, ул. Шекспира, 10