

**Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского**

**ВОСЕМНАДЦАТАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ-ХИМИКОВ
НИЖЕГОРОДСКОЙ ОБЛАСТИ**

НИЖНИЙ НОВГОРОД

12-14 мая 2015 г.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

НИЖНИЙ НОВГОРОД

Восемнадцатая конференция молодых учёных-химиков Нижегородской области. Нижний Новгород. 12–14 мая 2015 г. Тезисы докладов. Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 2015 г. 118 с.

В сборник включены тезисы докладов «Восемнадцатой конференции молодых учёных-химиков Нижегородской области». Проведение конференции призвано активизировать научно-исследовательскую деятельность молодых ученых и специалистов, способствовать расширению их научного кругозора и связей между различными научными направлениями, обмену актуальной информацией, выявлению инновационного потенциала молодежи, расширению связей между наукой и производством.

В работе конференции принимали участие студенты, соискатели учёной степени, аспиранты и сотрудники Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, Научно-исследовательского института химии и Научно-исследовательского физико-технического института при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского, Института химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева, Дзержинского политехнического института НГТУ им. Р.Е. Алексеева, Ивановского государственного химико-технологического университета, Казанского (Приволжского) федерального университета, Казанского национального исследовательского технологического университета, Экспертно-исследовательского отделения (ЭКС региональный филиал ЦЭКТУ г. Нижний Новгород) г. Самара, Самарского государственного технического университета, Института биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН г. Москва, Санкт-Петербургского государственного университета, а также учащиеся школ г. Нижнего Новгорода.

Ответственный за выпуск Е.А. Асабина

Подписано в печать 10.04.2015. Форма 60×84 1/16.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. 7,1.

Заказ № 213. Тираж 150 экз.

Отпечатано с готового оригинал-макета

в типографии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

ОРГКОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

д.х.н. Гуцин А.В. – председатель

к.х.н. Асабина Е.А. – зам. председателя

к.х.н. Буланов Е.В. – секретарь

СЕКЦИИ КОНФЕРЕНЦИИ

- 1. Органическая, биомедицинская, элементарорганическая 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, элементарноорганическая химия и химия высокомолекулярных соединений

<u>Абрамова Н.А.</u> Синтез сополимеров метилметакрилата, стирола и винилбутилового эфира в присутствии системы три- <i>n</i> -бутилбор – 2,5-ди- <i>трет</i> -бутилбензохинон-1,4.....	11
<u>Богачева К.В.</u> , Смирнова О.Н., Воротынцев И.В., Атласкин А.А. Биоразлагаемые материалы на основе крахмала и хитозана.....	12
<u>Гераськина Е.И.</u> , Старостина Т.И. Иницирующая система: динитрил азоизомасляной кислоты – ди- <i>n</i> -бутилбutoксибор – бутил-пара-бензохинон при полимеризации метилметакрилата.....	13
<u>Гераськина Е.В.</u> , Мойкин А.А., Семенычева Л.Л. Компенсационный подход к синтезу композиционно-однородных сополимеров винилалкиловых эфиров со стиролом и алкил(мет)акрилатами.....	14
<u>Гиричева М.А.</u> Синтез органических производных сурьмы с салициловой и гидроксокоричной кислотой.....	15
<u>Глазова И.А.</u> Мультикомпонентные системы на основе инсулина, хитозана и НЧ золота.....	16
<u>Гришина А.И.</u> , Верховых В.А., Калистратова О.С., Гущин А.В. Анализ органического производного трифенилвисмута с метакриловой кислотой	17
<u>Груздева Л.Н.</u> , Колякина Е.В. Особенности полимеризации метилметакрилата в присутствии комплекса меди с редокс-активным лигандом.....	18
<u>Егорычева К.Д.</u> , Ковылин С.В., Емельянов Д.Н. Вязкостные и тиксотропные свойства пластизолов с различной термодинамической совместимостью компонентов.....	19
<u>Кабина М.А.</u> , Захарычев Е.А. Исследование влияния степени функционализации на некоторые свойства многослойных углеродных нанотрубок.....	20
<u>Касаткина О.И.</u> , Чуркина А.Н., Гуленова М.В. Система три- <i>трет</i> -бutoксиванадил - <i>трет</i> -бутилгидропероксид как окислитель С-Н связей углеводородов и их некоторых производных.....	21
<u>Киселева Н.Е.</u> , Гришин И.Д. Контролируемый синтез мультиблок-сополимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и функциональностью.....	22
<u>Козина М.А.</u> , Ильянов С.Н., Обьедков А.М., Додонов В.А. Исследование влияния малых добавок Al-содержащих гибридных многостенных углеродных нанотрубок на прочность клеевого соединения.....	23
<u>Козина Т.А.</u> , Матковская Ю.О. Синтез и испытание сополимеров в качестве загустителей для смазочных масел.....	24
<u>Крылова Н.А.</u> , Макоссо Б.Б., Заровкина Н.Ю., Сазонова Е.В., Артемов А.Н. Получение новых комплексов изоксазолидинов, содержащих хром- и	

марганецтрикарбонильные группы.....	25
<u>Куликов Е.Е.</u> , Зайцев С.Д., Зотова О.С. Синтез амфифильных сополимеров стирола с изоборнилакрилатом методом псевдоживой радикальной сополимеризации в условиях обратимой передачи цепи.....	26
<u>Курочкина Д.Ю.</u> , Воробьева И.О., Гришин И.Д. Каталитические системы на основе соединений железа и меди в контролируемом синтезе (со)полимеров на основе акрилонитрила.....	27
<u>Лизякина О.С.</u> , Ваганова Л.Б., Чегерев М.Г., Пискунов А.В. Использование различных <i>o</i> -иминосемихинонов олова(IV) в процессах радикальной полимеризации метилметакрилата.....	28
<u>Лукина Д.А.</u> , Лукоянов А.Н. Реакции восстановления комплексов бора на основе 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтена (dpp-bian).....	29
<u>Лукьянова Ю.М.</u> , Залепкина С.А., Мацулевич Ж.В., Османов В.К., Борисова Г.Н., Борисов А.В. Синтез, структура и биологическая активность гетаренселен(теллур)дихлоридов.....	30
<u>Малеев А.А.</u> , Федоров А.Ю. Реакция карбоксилирования олефинов оксидом углерода (IV) в присутствии органических сульфидов и кремнийорганических соединений.....	31
<u>Малеева А.И.</u> , Калистратова О.С., Степашина И.Ю., Фаерман В.И., Гущин А.В. Хромато-масс-спектрометрическое исследование реакций некоторых органических соединений с бромом.....	33
<u>Мозалева П.Г.</u> Исследование полимеризации метилметакрилата, бутилметакрилата и стирола в присутствии некоторых <i>n</i> -хинонов.....	34
<u>Одинокоев А.В.</u> , Мочалова А.Е., Будруев А.В. Создание высокоэффективного адаптогена на основе хитозана и дигидрокверцетина..	35
<u>Отвагин В.Ф.</u> , Нючев А.В., Федоров А.Ю., Шилягина Н.Ю., Балалаева И.В. Синтез фотоактивных конъюгатов на основе природных дигидропорфиринов.....	36
<u>Поскин Н.Д.</u> Исследование ферментативной активности лекарственных препаратов.....	36
<u>Пронина А.Л.</u> , Будруев А.В., Джонс Д. Ю. Оптимизация синтеза циклогексилазида методом ИК спектроскопии.....	37
<u>Симанская К.Ю.</u> , Зинина Н.Д., Гришин Д.Ф. Разработка новой отечественной депрессорной присадки для современного экологически чистого дизельного топлива.....	38
<u>Степашина И.Ю.</u> , Калистратова О.С., Малеева А.И., Андреев П.В., Гущин А.В. Синтез производного трифенилсурьмы с 2,4-гексадиеновой кислотой..	39
<u>Удилова Н.Ю.</u> , Яковенко М.В., Глухова Т.А., Черкасов А.В., Фукин Г.К., Трифонов А.А. Амидные комплексы лантаноидов содержащие бис(амидинатный) лиганд с жестким нафталиновым линкером: синтез, строение и каталитическая активность в полимеризации <i>rac</i> -лактида и гидрофосфорилировании карбонильных соединений.....	40

<u>Харитонов Г.Ю.</u> , Ваганова Л.Б., Малеева А.В., Пискунов А.В. Иницирующие системы монокатехолат олова(IV) / броморганическое соединение для синтеза полистирола.....	41
<u>Проскурина В.Е.</u> , <u>Шаброва Е.С.</u> , Гараев А.А., Галяметдинов Ю.Г. Роль концентрации ионогенных звеньев катионного сополимера акриламида в гибридном флокулянте при седиментации суспензии диоксида титана.....	42
<u>Шеянова А.В.</u> , Зинина Н.Д. Влияние углеводородного состава дизельных топлив на их эксплуатационные свойства.....	43
<u>Ягненкова А.А.</u> , Колякина Е.В. Комплексы переходных металлов с редокс-активными лигандами в полимеризации акрилонитрила и метилметакрилата.....	44

СЕКЦИЯ 2. Неорганическая химия, химия высокочистых веществ

<u>Алахмад А.</u> , Манякина М.Е., Князев А.В. Синтез и исследование $KTh_2(PO_4)_3$	45
<u>Блохина А.Г.</u> Кристаллохимические закономерности в лантаноидсодержащих апатитах.....	46
<u>Бодрова С.Г.</u> , Замятин О.А. Получение и исследование свойств стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - Bi_2O_3$	47
<u>Гаврин С.А.</u> , Сибиркин А.А., Сучков А.И. Совместное осаждение соединений теллура (IV), вольфрама (VI) и лантана (III) из водных растворов.....	47
<u>Глухова И.О.</u> Синтез и каталитические свойства сложных фосфатов титана, железа и d-переходных металлов в степени окисления +2.....	48
<u>Гуляева А.Д.</u> , Федотова И.Г., Сибиркин А.А. Получение стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ из шихты, осажденной из солянокислого раствора.....	51
<u>Дмитриенко А.С.</u> Синтез и фазообразование сульфат-фосфатов щелочных и щелочноземельных элементов со структурой минерала коснарита.....	52
<u>Клюсик О.Н.</u> , Пермин Д.А. Получение оптической керамики на основе оксида скандия.....	53
<u>Мишинов С.В.</u> , Ширяев В.С. Исследование адгезии халькогенидных стекол к кварцевому стеклу.....	54
<u>Паранюк А.Р.</u> , Князева С.С., Смирнова Н.Н., Шушунов А.Н. Изучение фазового перехода и термодинамических функций литий-марганец оксида.....	55
<u>Платонов А.А.</u> , Спичко А.В. Исследование углеродных адсорбентов для очистки оборотной воды от органических соединений.....	56
<u>Савушкин И.А.</u> , Манякина М.Е. Исследование ниобийсодержащих соединений тория.....	57
<u>Смирнова Д.Н.</u> , Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Модифицирование углеродных материалов для очистки фосфорной кислоты.....	58
<u>Сыров Е.В.</u> , Крашенинникова О.В., Князев А.В. Высокотемпературное изучение изоформульных висмут- и сурьма-содержащих фаз Ауривиллиуса.....	59

<u>Темнов К.А.</u> Изучение гидролитической устойчивости фосфатных керамик на основе соединений со структурой природного минерала коснарита.....	60
<u>Тюрина Е.А.</u> , Вельмузов А.П. Получение тиагаллата цинка взаимодействием йодида цинка(II) и йодида галлия(III) с серой.....	61
<u>Шатунов В.Е.</u> Синтез и исследование сложных фосфатов структурного типа NZP, включающих цирконий и металлы в степени окисления +2.....	62
<u>Шварев Р.Р.</u> Синтез и фазообразование сложных фосфатов $\text{Na}_1\text{xGd}_{\text{x}/3}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$	64

СЕКЦИЯ 3. Аналитическая химия и экология

<u>Гусев Г.И.</u> , Гушин А.А., Курачева Н.М. Оценка эффективности сорбентов, используемых при очистке водных растворов от нефтепродуктов.....	66
<u>Крюков Н.В.</u> , Зеленцов С.В., Овсянников Д.В., Фомичев Д.А. Использование систем, содержащих нитросоединения анилинового ряда и третичный амин, в качестве инициатора фотополимеризации.....	67
<u>Наянова Ю.В.</u> , Наянова Е.В., Елипашева Е.В. Применение фотометрического реагента метиленового голубого для определения Se(IV) и Se(VI) в бутилированной питьевой воде.....	68
<u>Нестерова В.В.</u> , Каляпина О.Е., Пичужкина Ю.А. Высокочувствительный метод определения токсикантов в воде, безалкогольных и слабоалкогольных напитках.....	68
<u>Орлова К.А.</u> , Наянова Е.В., Елипашева Е.В. Фотометрическое избирательное определение низких содержаний перхлоратов и периодатов в водных растворах.....	69
<u>Романова А.Н.</u> , Мосягин П.В. Определение органических загрязнений в снеге.....	70
<u>Сироткин Р.Г.</u> , Наянова Е.В., Елипашева Е.В. Сорбционная активность анионов: теоретические аспекты и практическое использование в ионной хроматографии.....	71
<u>Сорокин П.</u> Спектрофотометрическое определение кофеина в жидких пробах.....	72
<u>Фадеева Д.А.</u> Определение макросостава стекол системы мышьяк – селен методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.....	73

СЕКЦИЯ 4. Теоретическая и квантовая химия, фотохимия и спектроскопия

<u>Беляев С.Н.</u> , Пантелеев С.В., Игнатов С.К. Изменение термодинамических свойств кластеров магния с увеличением их нуклеарности.....	75
<u>Габитова А.Р.</u> , Курдюков А.И., Гумеров Ф.М. Квантово-химическое исследование реакции некаталитической трансэтерификации триглицеридов и их аналогов в сверхкритических флюидных условиях....	76

<u>Галкин М.С.</u> , Зеленцов С.В. Квантово-химическое моделирование влияния растворителей на реакцию NH_3 с GeCl_4 , AsCl_3 и SbCl_3	77
<u>Лысич Д.В.</u> , Зеленцов С.В., Котомина В.Е. Механизм «взрыва» селенида цинка методом «взрывной» фотолитографии.....	78
<u>Овсянников Д.В.</u> , Зеленцов С.В., Фомичев Д.А., Крюков Н.В., Плехович С.Д. Изучение механизмов фоторазложения аминов методами анализа квантовой топологии молекулы.....	79
<u>Охалкин А.И.</u> , Игнатов С.К., Разуваев А.Г. Относительная устойчивость изомеров $(^t\text{BuN=})\text{MoH}[-\text{N}(^t\text{Bu})\text{SiPhH}_2](\text{PMe}_3)_2$ в толуоле и гексане.....	80
<u>Романова К.А.</u> , Галяметдинов Ю.Г. Теоретический расчет излучательных характеристик трис(β -дикетонатов) европия(III) с некоторыми основаниями Льюиса.....	81
<u>Фомичев Д.А.</u> , Крюков Н.В., Овсянников Д.В., Зеленцов С.В. Квантово-химическое исследование элементарных стадий газофазного процесса фотоокисления сероводорода в присутствии нитрометана при температуре 298.15 К.....	82

СЕКЦИЯ 5. Физическая химия

<u>Буй Т.Т.Т.</u> , Деревеньков И.А., Сальников Д.С., Макаров С.В. Влияние аминокислот на взаимодействие кобаламина(II) с дегидроаскорбиновой кислотой.....	83
<u>Горюнова П.Е.</u> , Ларина В.Н., Смирнова Н.Н., Цверова Н.Е. Термохимия хитозана и его сополимеров с полилактидом.....	84
<u>Гусарова Е.В.</u> , Шипилова А.С. Термодинамическое исследование и низкотемпературная рентгенография никотиновой кислоты.....	85
Фомин В.М., <u>Зайцева К.С.</u> Особенности окисления ферроценилметанола пероксидом водорода в присутствии сильных кислот. Роль протонирования.....	86
<u>Ивлев П.А.</u> , Деревеньков И.А., Сальников Д.С., Макаров С.В. Взаимодействие тетраметилтиомочевины с пероксидом водорода.....	87
<u>Ильичёв А.С.</u> Исследование термодинамических характеристик и физико-химических свойств ПАМА- C_{60}	88
<u>Кадомцева А.В.</u> , Воротынцев А.В., Воротынцев В.М. Кинетика процесса восстановления тетрахлорида германия на катализаторе на основе многостенных углеродных нанотрубок, модифицированных наночастицами меди.....	89
<u>Кашкаров Б.И.</u> , Мощенская Е.Ю., Рублинецкая Ю.В., Слепушкин В.В. Активность и коэффициенты активности растворяющейся фазы гетерогенного сплава в условиях локальной вольтамперометрии.....	90
<u>Корнилов Д.А.</u> , Киселев В.Д. Новый метод определения объема активации и объема реакции для малополярных процессов.....	91
<u>Корюкина Т.И.</u> , Маркин А.В. Термодинамические свойства фуллеренола $\text{C}_{60}(\text{OH})_{22}$	91

<u>Кузнецова А.А.</u> , Сальников Д.С., Макаров С.В. Синтез и стабильность триоксидов тиомочевин в водных растворах.....	92
<u>Лякаев Д.В.</u> , Маркин А.В., Летянина И.А., Гушин А.В. Термодинамические свойства $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$ и $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$	93
<u>Мялкин И.В.</u> , Смирнова Н.Н., Гуленова М.В., Додонов Д.А., Кирьянов К.В. Тепловой эффект акрилатной клеевой композиции под действием комплексов амина и триалкилбора.....	94
<u>Рыбакова Ю.А.</u> , Сологубов С.С., Маркин А.В., Смирнова Н.Н. Термодинамические свойства карбосилановых дендримеров третьей и шестой генерации с концевыми фенилэтильными группами.....	95
<u>Ситдикова К.И.</u> , Саутина Н.В., Гарипова Г.Р., Галяметдинов Ю.Г. Исследование микроэмульсионных систем вода/ПАВ/вазелиновое масло с различным соотношением компонентов.....	96
<u>Уланова Ю.Д.</u> , Маркин А.В., Самосудова Я.С. Термодинамические свойства титанатов NaGdTiO_4 и $\text{Na}_2\text{Gd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	97
<u>Шпагилев Н.И.</u> , Деревеньков И.А., Макаров С.В. Взаимодействие кобаламина (II) и нитроксилкобаламина с хлоритом.....	98

СЕКЦИЯ 6. Прикладные исследования и материалы

<u>Абрамова Н.С.</u> , Владимирцева Е.Л. Нерастворимые алюмосиликаты как стабилизаторы пероксида водорода.....	99
<u>Зайцева А.О.</u> , Прохорова А.А., Соловьева Е.Л. Технология создания аппликационных текстильных материалов медицинского назначения.....	100
<u>Ильичева А.И.</u> Новые медьсодержащие карбоцепные полимеры как потенциальные эмиттеры для OLED-устройств.....	101
Виноградова Л.А., <u>Катаргина В.К.</u> , Соколов А.Д. Регулирование свойств бетона с помощью суперпластификаторов.....	101
<u>Лебедев В.И.</u> , Котомина В.Е. Способы восстановления функциональных свойств фоторезиста.....	102
<u>Мазанов С.В.</u> , Усманов Р.А., Гумеров Ф.М. Экспериментальное исследование безкаталитической и каталитической реакции трансэтерификации в сверхкритических флюидных условиях на проточной установке.....	103
<u>Мюнц А.А.</u> , Кузякин Н.О., Гунько Ю.Л. Разрядные характеристики оксидно-никелевого электрода на высокопористых полимерных основах..	104
<u>Одинцова Л.С.</u> , Малышева К.А. Синтез наночастиц серебра в водных растворах полиэлектролитов.....	105
<u>Орехов Д.В.</u> Разработка новой технологии импортозамещающего гиперпластификатора для бетонов, применяемых в технологиях ускоренного строительства.....	106

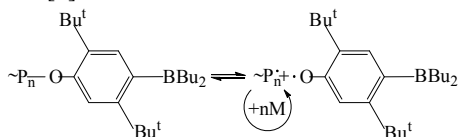
<u>Полозов Е.Ю.</u> , Зайцев С.Д. Радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи как эффективный метод контроля скорости, молекулярно-массовых характеристик и микроструктуры полимеров.....	107
<u>Прохорова А.А.</u> , Авакова Е.О. Иммобилизация репеллентов на текстильных материалах методом послойной самосборки.....	108
<u>Румянцев Р.Н.</u> , Жуков А.Б., Ильин А.А., Ильин А.П. Механохимический синтез активного компонента железомолибденового катализатора.....	109
Бабайкин Д.В., Ильин А.А., Смирнов Н.Н., <u>Румянцев Р.Н.</u> , Ильин А.П. Повышение активности и селективности катализаторов низкотемпературной конверсии оксида углерода в производстве аммиака....	110
<u>Савин Д.В.</u> , Казуров А.В., Адаменко Н.А. Изучение структурообразования в металлонаполненных композиционных материалах при ударно-волновой обработке.....	111
<u>Таранкова О.А.</u> , Гераськина Е.В., Валетова Н.Б., Лузин И.А., Кузнецова Ю.Л. Сравнительная оценка качества нативного коллагена для косметических целей, выделенного из сырья различного происхождения....	112
<u>Филофеев С.В.</u> , Цыганова Е.И., Шекунова В.М., Александров Ю.А. Влияние соединений железа на каталитический пиролиз пропан-бутановой углеводородной смеси.....	113
<u>Фомичева К.А.</u> , Липин А.А. Сополимеризация метакрилата натрия с амидом метакриловой кислоты в концентрированных водных растворах.....	114
<u>Шипилова А.С.</u> , Князев А.В. Свойства, экстракция и оптимизация процессов производства водорастворимых витаминов.....	115
<u>Щавлев М.П.</u> , Смирнова С.В., Одинцова О.И. Повышение эффективности авиважной обработки смесовых волокнистых материалов.....	116
<u>Щегравина Е.С.</u> , Войтович Ю.В., Свирщевская Е.В., Федоров А.Ю. Алкалоиды колхицинового ряда – новые агенты противоопухолевой терапии.....	117

СЕКЦИЯ 1

Органическая, биомедицинская, элементоорганическая химия и химия высокомолекулярных соединений

Синтез сополимеров метилметакрилата, стирола и винилбутилового эфира в присутствии системы три-*n*-бутилбор – 2,5-ди-*трет*-бутилбензохинон-1,4Абрамова Н.А.*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород**E-mail: naticabr@yandex.ru*

Каталитическая система три-*n*-бутилбор (ТНББ) – 2,5-ди-*трет*-бутилбензохинон-1,4 (2,5-ДТББХ) была использована в синтезе сополимеров различного строения. Компоненты системы, совместно с мономером, образуют макроинициатор, способствующий протеканию псевдоживой радикальной полимеризации по схеме [1]:



Выбор мономеров - метилметакрилата (ММА), стирола и винилбутилового эфира (ВБЭ) - обусловлен значительными различиями полярности мономеров и их константами сополимеризации.

Совместная полимеризация ММА и стирола осуществляется по механизму «живых» цепей. Введение ТНББ и ТНББ совместно с 2,5-ДТББХ изменяет константы активности стирола и ММА по сравнению с классической сополимеризацией в присутствии динитрилазоизомасляной кислоты.

Впервые изучена сополимеризация ВБЭ с ММА в присутствии системы ТНББ – 2,5-ДТББХ, показано, что введение боралкила не влияет на значения констант активности мономеров. Процесс протекает по механизму обратимого ингибирования, а также прослеживается тенденция к образованию градиентных сополимеров.

Полистирол, полиметилметакрилат, сополимеры стирола с ММА, ВБЭ с ММА, синтезированные в присутствии системы ТНББ – 2,5-ДТББХ использованы для получения блок-сополимеров. Последние охарактеризованы методами ГПХ, а также ЯМР- и ИК-спектроскопии.

Список литературы

[1] Додонов В.А., Кузнецова Ю.Л., Вилкова А.И., Скучилина А.С., Неводчиков В.И., Белодед Л.Н.//Изв. РАН. Сер. Хим. 2007. №6. С. 1119-1122.

Биоразлагаемые материалы на основе крахмала и хитозана

Богачева К.В.¹, Смирнова О.Н.,¹ Воротынцев И.В.², Атласкин А.А.²
¹*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижегород*

²*Нижегородский государственный технический университет
им.Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород
E-mail: k.v.bogacheva@mail.ru*

Совмещение в одной композиции полезных свойств синтетических полимеров и полисахаридов, перспективно с точки зрения создания материалов, способных удовлетворить потребности современного общества в пластмассах и уменьшить антропогенную нагрузку на окружающую среду. Получение и изучение механических смесей крахмала (КР) и поливинилового спирта (ПВС), а также хитозана (ХТЗ) и ПВС началось в 80-х годах прошлого века. Подобные композиции могут стать дешевой и более экологичной альтернативой полиэтиленовой упаковке.

Целью данной работы явились разработка смесевых композиций КР и ХТЗ с ПВС, изучение их физико-химических свойств, газопроницаемости и способности к биodeградации.

Пленки смесей ПВС с ХТЗ и ПВС с КР получали из соответствующих растворов методом полива на лавсановую подложку, с последующей сушкой при комнатной температуре до постоянной массы. Физико-механические свойства пленок - относительную деформацию ε , % и разрушающее напряжение σ , МПа - определяли на универсальной испытательной машине Zwick Z005 (Германия). Грибостойкость пленочных материалов на основе смесей ПВС с полисахаридами определяли по ГОСТ 9.048-89 и ГОСТ 9.049-91. и оценивали по пятибалльной шкале по степени развития плесневых грибов. Для определения величины проницаемости газов (гелия, азота, аммиака) через пленочные материалы использовали манометрический метод Дэйнеса – Баррера (метод переменного давления).

Были получены пленочные материалы на основе смесей ПВС-ХТЗ и ПВС-КР с различным соотношением компонентов. Установлено, что с ростом концентрации полисахарида в смеси относительная деформация пленок практически не изменялась и составляла $\sim 2,7$, а разрушающее напряжение уменьшилось в 3-4 раза по сравнению с чистым ПВС.

Показано, что пленки ПВС-ХТЗ (20 масс.% хитозана) устойчив к действию наиболее распространенных в природе видов микромицетов. В отношении пленки на основе смеси ПВС-КР большинство грибов проявляют пассивность, кроме микромицетов видов *Aspergillus terreus*, *Aspergillus oryzae* и Ассоциация грибов, которые активно росли на поверхности этого материала.

Установлено, что после обработки пленки ПВС-КР (40 масс.% КР) аммиаком в условиях эксперимента, пленка стала проницаема для гелия и азота. Для аммиака наблюдается гистерезис проницаемости.

**Иницирующая система: динитрил азонизомасляной кислоты –
ди-н.бутилбутоксифтор – бутил-пара-бензохинон
при полимеризации метилметакрилата**

Гераськина Е.И., Старостина Т.И.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород*

Email: evgeniageraskina@mail.ru

Данная работа является продолжением исследований, проводимых на кафедре органической химии, по поиску эффективных иницирующих систем полимеризации виниловых мономеров.

Изучена иницирующая система: ДАК (0,03 мол.%), частично окисленное производное алкилборана – ди-н.бутилбутоксифтор (0,1-0,3 мол.%) и бутил-пара-бензохинон (0,02-0,05 мол.%) в полимеризации ММА при 55-70°C. Как оказалось, на начальном этапе (до 2-3 часов) изменения концентраций ди-н.бутилбутоксифтора и пара-хинона практически не сказываются на скорости полимеризации и значении молекулярных масс (~200 тысяч). Это позволяет нам предположить, опираясь на литературные данные [1,2], что на начальных стадиях ди-н.бутилбутоксифтор координируется азотцентрированными радикалами ДАК, а затем вступает в SR_2 -замещение, генерируя бутильные радикалы, зафиксированные методами ЭПР- и ЯМР-спектроскопии.

По данным, полученным dilatометрическим методом на начальных участках до ~10%-конверсии, рассчитаны энергии активации на изучаемой системе и на той же системе, но в отсутствие хинона. Они имеют довольно низкие значения и практически одинаковы 92,53 кДж/моль и 90,51 кДж/моль соответственно.

Как и ожидалось, введение малых добавок более активного мономера метилакрилата (2 мол.%) увеличивает скорость полимеризации и молекулярную массу полимеров.

Полиметилметакрилат, полученный на иницирующей системе: 0,03 мол.% ДАК, 0,3 мол.% ди-н.бутилбутоксифтор, 0,02 мол.% бутил-пара-бензохинон способен вызывать пост-полимеризацию ММА, вследствие реакции обратимого ингибирования.

Список литературы

- [1] Разуваев Г.А., Додонов В.А., Цветков В.Г., Аксенова И.Н., Новоселова Н.В., Лопатин М.А. // Высокомолек. соед. Краткие сообщ. 1998. Т. 30. № 2. с.146
[2] Додонов В.А., Галкин Р.В., Старостина Т.И., Куропатов В.А., Малышева Ю.Б. // ДАН, в печати.

**Компенсационный подход к синтезу композиционно-однородных
сополимеров винилалкиловых эфиров со стиролом
и алкил(мет)акрилатами**

Гераськина Е.В., Мойкин А.А., Семенычева Л.Л.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород*

E-mail: geraskinaev@mail.ru

В настоящее время в промышленности методом радикальной полимеризации получают более 75% полимеров. В то же время винилалкиловые эфиры (ВАЭ) являются мономерами, которые не склонны к полимеризации по радикальному механизму. При сополимеризации с такими мономерами получаемый полимер композиционно неоднороден и имеет переменный мгновенный и валовый состав.

Для достижения композиционной однородности может быть использован метод компенсационной сополимеризации при котором активный мономер постепенно и в небольшом количестве дозируется к избытку неактивного. Данный метод позволяет синтезировать полимеры в отсутствие катализатора с применением классических радикальных инициаторов.

Проведение синтеза при кипении мономера позволяет обеспечить стабильный температурный режим, что также является преимуществом подхода при промышленном внедрении. Установлено, что температурный скачок при сополимеризации бутилакрилата с ВАЭ при единовременном смещении компонентов достигает 15 градусов в то время как при компенсационном подходе температурное отклонение не превышает двух градусов относительно температуры кипения ВАЭ.

Для синтезируемых сополимеров исследован состав, строение и молекулярно-массовые характеристики.

Сополимеры характеризуются невысокими значениями ММ: менее 150кДа и имеют унимодальное ММР. О композиционной однородности свидетельствуют результаты ГПХ: отсутствие различий при получении хроматограмм сополимеров с применением УФ и СФД-детекторов.

Установлено, что компенсационный подход позволил синтезировать сополимеры с алкил(мет)акрилатами с содержанием звеньев винилбутилового эфира до 50 %, а также со стиролом с долей звеньев винилбутилового эфира до 20%. Состав был определен с применением ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии.

Методом ^{13}C ЯМР-спектроскопии при анализе сигналов, соответствующих атомам углерода основной цепи сополимера показано, что они имеют тенденцию к чередованию звеньев.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (задание №2014/134, соглашение от 27 августа 2013г. № 02.В.49.21.0003) с использованием оборудования ЦКП “Новые материалы и ресурсосберегающие технологии” (проект RFMEFI59414X0005).

Синтез органических производных сурьмы с салициловой и гидроксокоричной кислотой

Гиричева М.А.

*Школа юного исследователя Нижегородского научного центра РАН,
г. Нижний Новгород*

Актуальность темы: Полимеры находят широчайшее применение в самых различных сферах жизни и деятельности человечества. В последнее время широко развивается химия металлонаполненных полимеров, в том числе содержащих сурьму и висмут.

Проблема: Сурьмасодержащие полимеры, химически привитые.

Цель работы: Синтез органических производных сурьмы с ортогидроксокоричной и салициловой кислотой. Анализ строения и термической устойчивости.

Объект исследования: трифенил сурьма; кислоты с пентавалентной сурьмой.

Предмет исследования: синтез; очистка; анализ; строение; термическая устойчивость.

Задачи:

- 1) Осуществить синтез всех исходных веществ (трифенил-сурьмы; салициловой и гидроксокоричной кислоты).
- 2) Очистка растворителей и реагентов.
- 3) Синтез Ph_3SbX_2 (X - остаток от салициловой или ортогидроксокоричной кислоты. Определить выход; температуру плавления. Перекристаллизация.
- 4) Подтверждение методами анализа ЯМР; сравнение с моделью; ТСХ; ИК; УК; определение молярной массы.
- 5) Изучение строения Ph_3SbX_2 - рентгено-структурный анализ.
- 6) Термическая устойчивость.

Методы:

- 1) Металлоорганический синтез.
- 2) Физико-химические методы анализа ЯМР, ИК, УФ, РСА, термогравиметрия.

Основные понятия:

- 1) Составление окислительно-восстановительных реакций.
- 2) Техника безопасности при работе с химическими веществами.
- 3) Расчет количества исходных веществ и выхода продуктов.
- 4) Подтверждение чистоты вещества различными методами анализа.

Значимость работы:

- 1) Синтез неизвестных ранее веществ.
- 2) Установление влияния строения металлоорганического соединения сурьмы на свойства.
- 3) Новые сурьмасодержащие полимеры.

Мультикомпонентные системы на основе инсулина, хитозана и НЧ золота

Глазова И.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород

E-mail: wasabi11@mail.ru

Благодаря высокой биологической активности инсулин используется в качестве лекарственного средства при инвазивном лечении. В настоящий момент актуальным направлением в исследованиях является разработка препаратов для его перорального введения. Однако необходимо решить задачи по защите пептида от действия протеолитических ферментов желудочного сока и создать условия, обеспечивающие поступление активного агента в кровь. В этом отношении перспективным является создание наноразмерных мультикомпонентных комплексов фермента.

Цель работы: разработка мультикомпонентной системы на основе инсулина с защитными нанослоями хитозана. Применение природного полисахарида обусловлено его высокими биоактивными и мукоадгезивными свойствами. При создании комплекса использовали ядро из наночастиц золота, полученных *in situ* УФ-восстановлением допанта HAuCl_4 в соответствующих растворах. НЧ золота были использованы в силу их индифферентности и безвредности для живого организма. Кроме того, средний размера таких частиц составляет 6 нм, что позволяет клеткам эпителия фагоцитировать подобные комплексы.

Была предложена следующая стратегия получения инсулиносодержащего препарата: образование комплекса «НЧ золота – хитозан – инсулин» с последующим закрытием пептида слоем хитозана. С этой целью было изучено влияние pH-среды на конформацию молекул инсулина методом Ленгмюра-Блоджетт. Установлены различия в геометрии молекул белка при значении кислотности среды равном изоэлектрической точке инсулина. Затем был получен комплекс инсулин-хитозан с/без НЧ золота. Образование систем подтверждается методом УФ-спектроскопии. Изучено влияние pH-среды на комплексообразование для достижения лучшего связывания компонентов. Несмотря на обилие функциональных групп, инсулин проявляет слабые комплексообразующие свойства. Поэтому необходимо получить систему, в которой бы все молекулы хитозана были адсорбированы на НЧ золота. Так удастся избежать образования в растворе «мертвого», не наноразмерного комплекса. Для решения этой задачи нами были изучены растворы хитозана с различными концентрациями НЧ золота методом тонкослойной хроматографии и установлен оптимальный состав системы хитозан-НЧ золота, не содержащей свободных молекул полимера. После чего была рассмотрена стабильность такой системы во времени. Следующим этапом является использование этой системы для получения комплекса с полной посадкой инсулина. Затем белковый слой будет покрыт защитным слоем хитозана, и готовая мультикомпонентная система будет изучена на экспериментальных животных с привитым сахарным диабетом.

**Анализ органического производного трифенилвисмута
с метакриловой кислотой**

Гришина А.И., Верховых В.А., Калистратова О.С., Гущин А.В.
*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород
E-mail: gushchin4@yandex.ru*

Целью работы было провести анализ диметакрилата трифенилвисмута физико-химическими методами (ИК, ЯМР), а также на содержание металла химическим методом. Указанное висмуторганическое соединение включает метакрилатные остатки и предполагается к использованию для получения полимера, содержащего висмут.

Для регистрации ИК-спектров поглощения был использован ИК-спектрофотометр «IR Prestige-21» фирмы Shimadzu, Япония. Для снятия ИК-спектра приготавливали таблетку из бромистого калия с содержанием исследуемого соединения примерно 1%.

Спектры ¹H-ЯМР снимали в дейтерохлороформе с помощью ЯМР-спектрометра «Ajlent DD2 400». Расшифровка и моделирование спектров проведены с использованием программы MestReNova (демонстрационная версия).

С целью определения металла в диметакрилате трифенилвисмута навеску вещества (0.05-0.15 г) поместили в плоскодонную нешлифовую колбу (100 мл) нагревали с 5 мл концентрированной H₂SO₄ для минерализации. Выделяющиеся органические соединения, включающие ароматические и метакрилатные фрагменты, частично испарялись, частично сульфировались и далее окислялись. При появлении белых паров осторожно добавляли 5 мл концентрированной HNO₃, колбу нагревали в течение 20 мин до просветления смеси. При этом раствор освобождался от органических продуктов и содержал только сульфат висмута(III). Нагревание прекращали, смесь охлаждали и осторожно разбавляли 20 мл дистиллированной воды. Нейтрализовали 15 мл концентрированного гидроксида аммония до тех пор, пока раствор начинал мутнеть при внесении новых капель NH₄OH, но просветляться при встряхивании. В случае выпадения осадка гидроксида висмута его необходимо растворять добавлением избытка концентрированной азотной кислоты и затем возобновлять нейтрализацию избытка кислоты раствором аммиака.

В прозрачный горячий раствор вносили индикатор ксиленоловый-оранжевый и титровали 0.1М раствором трилона Б до перехода фиолетовой окраски в лимонно-жёлтую. Массовую долю висмута определяли по формуле: $\square(\text{Bi}) = [C \cdot V \cdot M] / 2 \cdot m$, где C – концентрация трилона, моль/л; V – объем титранта, мл; M – молярная масса висмута, г/моль.

В результате работы состав диметакрилата трифенилвисмута был успешно подтвержден ИК, ЯМР-спектроскопией и химическим анализом на висмут.

Особенности полимеризации метилметакрилата в присутствии комплекса меди с редокс-активным лигандом

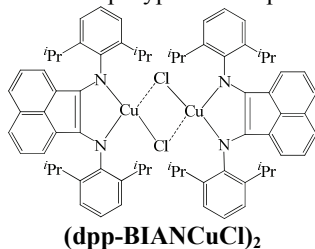
Груздева Л.Н., Колякина Е.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
 Нижний Новгород

E-mail: kelena@ichem.unn.ru

Синтез полимерных материалов с заданными составом, молекулярно-массовыми характеристиками и комплексом свойств – одна из центральных задач химии высокомолекулярных соединений. В плане решения указанной проблемы в последние десятилетия наиболее широко применяются методы контролируемой радикальной полимеризации. Полимеризация с переносом атома галогена (английское название «Atom Transfer Radical Polymerization» или ATRP) является наиболее привлекательным инструментом среди известных контролируемых процессов. В основе ATRP лежит обратимое взаимодействие комплексов переходных металлов с галогенпроизводными соединениями, при этом структура металлокомплекса, в том числе и природа лиганда, играет первостепенную роль.

Нами исследована радикальная полимеризация метилметакрилата (ММА) в присутствии комплекса меди, содержащего в своем составе редокс-активный 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтоновый лиганд (**схема**) в широком температурном интервале 25-110°C.



Установлено, что в случае использования каталитической системы комплекс кобальта – CCl₄ полимеризация ММА протекает с достаточно низкими скоростями. Введение в систему активаторов, таких как амины (tBuNH₂, Et₂NH, Et₃N, пиридин) и аскорбиновая кислота, позволяет существенным

образом повысить скорость полимеризации и увеличить выход полимеров. Использование систем на основе комплекс металла, CCl₄ и алифатический амин приводит к получению полимеров с молекулярной массой в области 10000-100000 и коэффициентами полидисперсности в интервале 1.31-2.10. В случае пиридина и аскорбиновой кислоты контроль над молекулярно-массовыми характеристиками несколько уменьшается. На основе полиметилметакрилатных макроинициаторов, полученных с использованием разработанного подхода полимеризации, проведен синтез блок-сополимеров ММА со стиролом.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (проект № 736).

**Вязкостные и тиксотропные свойства пластизолой
с различной термодинамической совместимостью компонентов**

Егорычева К.Д., Ковылин С.В., Емельянов Д.Н.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород

E-mail: ksvw@yandex.ru

Целью данной работы явилось изучение вязкостных и тиксотропных свойств, оценка термодинамической совместимости компонентов, нахождение оптимального состава пластизоля.

Экспериментальное определение энергии смешения Гиббса $\Delta G_{см}$ (корректного критерия сродства полимера к пластификатору) трудоемко, поэтому использованы известные теории термодинамики полимерных растворов для выбора подходящих пластификаторов путем определения их $\Delta G_{см}$ с полимером как $\Delta G_{см} = \Delta H_{см} - T \cdot \Delta S_{см}$, где $\Delta H_{см}$ по Гильдебранду, а $\Delta S_{см}$ по Флори-Хаггинсу.

При изучении кривых течения пластизолой на основе полимеров ВХ, ММА-БА, ММА-МАК обнаружен тиксотропный характер течения, что связано с наличием коагуляционной структуры или агрегированием частиц в зависимости от термодинамического сродства компонентов, было установлено:

1. При $\Delta G < 0$ (высокая степень лиофильности) система лишена коагуляционной структуры из-за высокой сольватации пластификатором поверхности частиц (со)полимера. Причём система не агрегирована, агрегативно устойчива, т.е. свободнодисперсна.
2. При $\Delta G \approx 0$ (средняя степень лиофильности) пластизоль представляет собой рыхлую, сплошную коагуляционную сетку, частицы соединены между собой непосредственно или через прослойки дисперсионной среды.
3. Установлено, что зависимость относительной вязкости пластизолой от термодинамического сродства компонентов имеет максимальное значение в условиях $\Delta G \approx 0$, однако при большой скорости сдвига максимумы вязкости исчезают, т.к. упомянутые структурные элементы разрушаются и вязкость определяется, в основном, объёмной долей (со)полимера и наличием сольватных слоёв.
4. В области несовместимости (со)полимера с дисперсионной средой ($\Delta G > 0$) вязкость системы низка из-за того, что в ней частицы связаны в довольно плотные агрегаты, которые занимают малый объём пластизоля, освобождая межчастичную дисперсионную среду, агрегаты не связаны в коагуляционную структуру между собой из-за больших расстояний между ними.
5. В исследуемых пластизолях изменение вязкости со временем не находится в строгой зависимости от сродства ПВХ и дисперсионной среды, что объясняется доминирующим влиянием не сродства, а скорости диффузии дисперсионной среды в ПВХ.
6. В дальнейшем из выбранной узкой группы веществ с использованием полученных зависимостей свойств пластизолой от $\Delta G_{см}$ можно выделить пластификаторы, дающие оптимальные технологические свойства пластизоля.

Исследование влияния степени функционализации на некоторые свойства многослойных углеродных нанотрубок

Кабина М.А., Захарычев Е.А.

Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород

E-mail: maria.kabina@gmail.ru

Углеродные нанотрубки (УНТ) с момента их открытия Инжимой в 1991 году стали объектом исследований во всем мире, благодаря их уникальной структуре и свойствам. Одно из перспективных направлений исследований УНТ связано с их применением в полимерных композиционных материалах. Наполнение полимера малым количеством УНТ (менее 1% по массе) приводит к улучшению его эксплуатационных свойств. Однако для получения таких эффектов, как правило, необходимо применять функционализацию УНТ. Наиболее распространенным методом функционализации УНТ является обработка их смесью концентрированных серной и азотной кислот. Однако большинство работ в данной области посвящено исследованию свойств УНТ, функционализированных в каких-либо конкретных условиях, а зависимости, связанные с варьированием условий функционализации, не рассматриваются. Данная работа посвящена исследованию влияния степени функционализации на структуру и свойства многослойных углеродных нанотрубок.

В ходе работы исследовано влияние времени функционализации углеродных нанотрубок на концентрацию привитых функциональных групп, среднюю длину УНТ и некоторые коллоидные свойства ф-УНТ (см. таблицу 1). Показано, что прививка функциональных групп изменяет свойства поверхности углеродных нанотрубок с гидрофобных на гидрофильные, причем тем больше, чем выше содержание карбоксильных групп. Установлено увеличение доли аморфного углерода на поверхности УНТ и частичное разрушение их структуры с ростом степени функционализации, в связи с чем выбрана оптимальная продолжительность процесса функционализации (от 0 до 2 часов).

Таблица 1. Влияние времени функционализации на некоторые свойства ф-УНТ

Время функционализации, ч	Массовая доля карбоксильных групп, %	Средняя длина УНТ, мкм	Электро-кинетический потенциал, мВ	Порог коагуляции для 0,01% раствора ф-УНТ, ммоль/л	Угол смачивания пленки из ф-УНТ водой, °
0	0	2,000	0	0	53*
0,5	2,0	1,250	-36,7	0,39	45,3
2	3,7	0,625	-52,2	0,74	38,4
7	4,1	0,375	-57,6	1,16	22,4
15	4,2	0,250	-61,7	1,39	0

* Значение угла смачивания для графита.

Система три-трет-бутоксиванадил - трет-бутилгидропероксид как окислитель С-Н связей углеводов и их некоторых производных

Касаткина О.И., Чуркина А.Н., Гуленова М.В.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород*

Нами исследовано взаимодействие системы $(t\text{-BuO})_3\text{VO}$ (I) – $t\text{-BuOOH}$ (II) со связями С-Н *n*-гексана, циклогексана, 1,2-дифенилэтана, изопропилбензола, а также дибензоилметана (1,3-дифенилпропандион-1,3). Все реакции проводили при комнатной температуре в бензоле или окисляемом субстрате при соотношении компонентов системы I : II = 1:2. Рабочие концентрации алкоголята (I) варьировали в пределах 0.05-0.30 моль/л.

Окисление гексана системой $(t\text{-BuO})_3\text{VO}$ – $t\text{-BuOOH}$ проходит только по метиленовым группам и приводит к смеси изомерных кетонов – гексана-2 и гексана-3 в летучей фракции продуктов реакции, а в результате гидролиза нелетучего остатка – изомерным кетонам – гексанону-2, гексанону-3 и соответствующим спиртам – гексанолу-2 и гексанолу-3. Кроме того, обнаружено 0.03 – 0.04 моля смеси карбоновых кислот (уксусной, пропановой, бутановой), что свидетельствует о деструктивном окислении гексанонов. Конверсия исходного гексана не превышает 50%.

В отличие от *n*-гексана, конверсия циклогексана незначительно, но возрастает. В качестве основных продуктов превращения циклогексана выделены циклогексанон и циклогексанол. Практически в два раза увеличивается выход продуктов окисления при проведении реакции в среде окисляемого субстрата. Процесс окисления циклогексана не останавливается на стадии образования циклогексана – монокарбонильного соединения. В дальнейшем превращению подвергается вторая метиленовая группа, образуя α -дикетоны. Последние последовательно претерпевают интрадиольное расщепление и подвергаются кислотному гидролизу, в результате чего в продуктах реакции нами обнаружена адипиновая кислота.

Следует отметить, что выход продуктов окисления и степень превращения субстратов должны зависеть от строения их молекул (гексан, циклогексан, 1,2-дифенилэтан, кумол). В случае радикальных реакций эти показатели максимальны для алкилароматических углеводов, что объясняется стабильностью радикала бензильного типа.

Результаты окисления рассмотренных выше углеводов, и особенно, 1,2-дифенилэтана, позволили утверждать, что радикальному окислению подвергаются метиленовые группы. При этом α -метиленовый фрагмент также окисляется до карбонильной группы, давая α -дикарбонильное производное.

С целью выяснения возможности окисления связей С-Н не только в углеводородах, но и в их производных изучено взаимодействие системы (I) - (II) с дибензоилметаном. Конверсия исходного субстрата составляет 90%. В качестве продуктов реакции обнаружены: 1,3-дифенилпропантрион, бензойная кислота и дибензоил.

Контролируемый синтез мультиблок-сополимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и функциональностью

Киселева Н.Е., Гришин И.Д.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород*

E-mail: kiseleva_natka@bk.ru

Важным и перспективным направлением развития синтетической химии полимеров является разработка эффективных методов проведения контролируемой радикальной полимеризации (КРП). Ее важным достоинством является возможность синтеза гомо- и сополимеров статистического и блочного строения с заранее заданными молекулярно-массовыми характеристиками и функциональностью, требуемыми для применения в микро- и оптоэлектронике, машиностроении, медицине и других областях.

С помощью разработанных ранее в нашей лаборатории каталитических систем на основе карборановых комплексов рутения были успешно синтезированы ди- и триблок-сополимеры метакриловых мономеров методом последовательной прививки к полиметилметакрилатному макроинициатору. Показано, что полученный на первой стадии полиметилметакрилат способен выступать в качестве макроинициатора. Прививка второго блока проходит в контролируемом режиме и сопровождается линейным увеличением молекулярной массы с конверсией. Синтезированные диблок-сополимеры успешно применены в качестве макроинициаторов для прививки третьего блока. С использованием методов КРП получены статистические сополимеры на основе метилметакрилата, изоборнилметакрилата и третбутилметакрилата с различным соотношением этих мономеров. Полученные образцы охарактеризованы методами ГПХ, МАЛДИ МС и ДСК.

Получены полимеры с заданными значениями молекулярной массы и фиксированной длиной каждого из блоков, что важно при производстве материалов, применяемых в высокотехнологичных отраслях. Разработанная методика позволяет использовать катализатор на уровне 0.01 % мол и регенерировать его после использования, что важно с точки зрения практического применения указанных систем.

Полученные сополимеры на основе метилметакрилата, изоборнилметакрилата, третбутилметакрилата и этилметакрилата имеют важное значение как основа фоторезистивных композиций нового поколения. Предварительно проведенные исследования свидетельствуют о том, что фотолитографические композиции, приготовленные на основе синтезированных сополимеров, обладают ценными свойствами, такими как высокая чувствительность и высокое разрешение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации (проект МК-7578.2015.3).

Исследование влияния малых добавок Al-содержащих гибридных многостенных углеродных нанотрубок на прочность клеевого соединения

Козина М.А.¹, Ильянов С.Н.², Объедков А.М.³, Додонов В.А.².

¹МБОУ СОШ №85, Нижний Новгород,

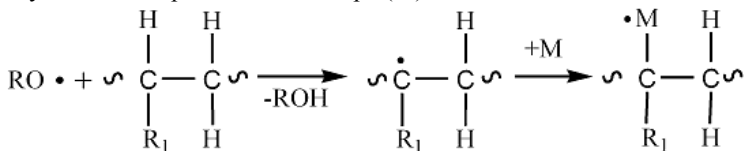
²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

³ИМХ РАН им. Г.А.Разуваева, Нижний Новгород

E-mail: kozinamarina1@yandex.ru

Акрилатные клеевые композиции, разработанные на кафедре органической химии ННГУ им. Н.И.Лобачевского, служат для склеивания материалов с низкой поверхностной энергией (полиэтилен, полипропилен, фторопласт-4, поливинилхлорид (ПВХ) и др.) как между собой, так и с различными сплавами алюминия, железа и полимерными материалами природного и синтетического происхождения. Акрилатная клеевая композиция представляет собой двухкомпонентную систему, где один компонент состоит из метилметакрилата, дакрил-90, бутилакрилата (внутренний пластификатор), метакриловой кислоты (активатор) и различных малых добавок; второй компонент – комплекс триалкилбора с гексаметилендиамином, не окисляющийся на воздухе, в качестве отвердителя. Процесс отверждения проходит при комнатной температуре по радикальному механизму. Источником радикалов является система триалкилбор - кислород воздуха, растворённый в акрилатной клеевой композиции.

Принцип склеивания указанных материалов заключается в том, что образующиеся в адсорбционном слое радикалы отрывают атом водорода от термопластов (полиэтилен, полипропилен и др.) и тем самым осуществляют привитую сополимеризацию мономера (М):



Целью данной работы является исследование влияния малых добавок минеральных наночастиц в акрилатную клеевую композицию. В данной работе представлены данные по введению гибридных многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в клеевую композицию. Показано, что введение даже 0.05% масс гибридных МУНТ приводит к увеличению прочности клеевого соединения на Al - подложках более чем в 6 раз по сравнению с исходной клеевой композицией.

**Синтез и испытание сополимеров в качестве загустителей
для смазочных масел**

Козина Т.А.¹, Маткивская Ю.О.²

¹*МБОУ СОШ № 85 с углубленным изучением отдельных предметов,
Нижний Новгород*

²*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород*

E-mail: kozina-tanya-t-34@ya.ru

Синтез сополимеров виниловых мономеров представляет интерес для получения новых загустителей для смазочных масел, способных стать альтернативой современным зарубежным аналогам. Проблемой отечественных загущающих гомополимерных присадок является их низкая стойкость к деструкции. Для повышения устойчивости к деструкции в литературе предлагается вводить звенья сомономеров [1].

Для решения задачи получения устойчивых к деструкции загустителей нами испытаны двойные сополимеры бутилакрилата (БА) и стирола (Ст), синтезированные в условиях радикального инициирования по оригинальным методикам путем дозирования одного мономера с инициатором к кипящему раствору второго мономера. Процесс проводится в технически доступных условиях, не требующих существенной модернизации оборудования на производстве при внедрении.

Для сополимеров БА-Ст с применением методов ИК-спектроскопии установлен состав сополимера, охарактеризованы его молекулярно-массовые параметры, изучены вязкостные характеристики растворов сополимеров в диоктилсебацинате (ДОС). Оценена стабильность загустителей к термомеханической деструкции в сравнении с аналогом.

Учитывая повышенную устойчивость к деструкции синтезированных сополимеров по сравнению с коммерческим аналогом, их применение в качестве загустителей позволит увеличить длительность работы масла по крайней мере в 2 раза и, следовательно, снизить интенсивность расхода ресурсов на его производство.

Благодарности

Работа выполнена в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского при поддержке Министерства образования и науки РФ (задание №2014/134, соглашение от 27 августа 2013г. № 02.В.49.21.0003) с использованием оборудования ЦКП “Новые материалы и ресурсосберегающие технологии” (проект RFMEFI59414X0005).

Список литературы

[1] Тагер А.А. // Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1968. 545 с.

Получение новых комплексов изоксазолидинов, содержащих хром- и марганецтрикарбонильные группы

Крылова Н.А., Макосо Б.Б., Заровкина Н.Ю., Сазонова Е.В., Артемов А.Н.

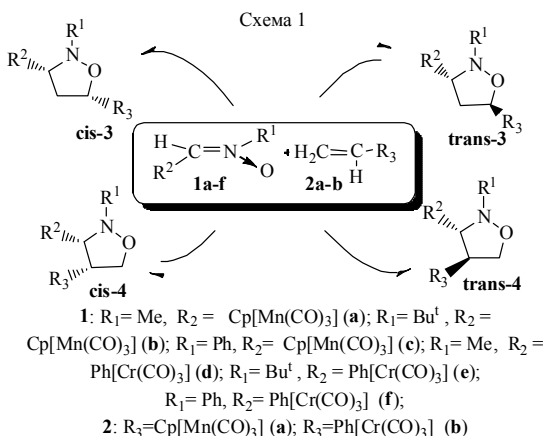
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижегород

E-mail: zarovkinan@mail.ru

Применение (арен)хром- и (циклопентадиенил)марганецтрикарбонильных групп как заместителей, эффективно влияющих на повышение регио- и диастереоселективности широкого круга реакций, является актуальным направлением современной синтетической химии. Это обусловлено электроноакцепторными свойствами $\text{Cr}(\text{CO})_3$ - и $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -групп, их стерическим эффектом, а также относительной стабильностью соединений, содержащие данные фрагменты [1]. В продолжении исследований, направленных на изучение влияния хром- и марганецтрикарбонильных групп на протекание реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения [2], нами синтезированы новые комплексы изоксазолидинов, содержащих в молекуле одновременно $\text{Cr}(\text{CO})_3$ - и $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -фрагменты. Реакции между C,N-дизамещенными нитронами (**1a-f**) с монозамещенными алкенами (**2a,b**) приводили к образованию изоксазолидинов **cis-3** (схема 1). Все полученные продукты выделены методом колоночной

хроматографии, очищены перекристаллизацией из смеси гексан-этилацетат и охарактеризованы различными методами физико-химического анализа. Образование в результате каждой реакции единственного из возможных изоксазолидинов - C(5)-замещенного продукта, имеющего цис-расположение заместителей при C(3) и C(5) атомах углерода цикла, свидетельствует о высокой



эффективности $\text{Cr}(\text{CO})_3$ и $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -групп как повышающих селективность агентов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (проект №736).

Список литературы

- [1] Ziegler T., Heber U. // Beilstein J. Org. Chem. 2012. Vol. 8. P. 1059–1070.
[2] Артемов А. Н., Сазонова Е. В., Заровкина Н. Ю. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. Т. 6. С. 1382-1387.

**Синтез амфифильных сополимеров стирола с изоборнилакрилатом
методом псевдоживой радикальной сополимеризации
в условиях обратимой передачи цепи**

Куликов Е.Е., Зайцев С.Д., Зотова О.С.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород*

E-mail: kulikoff.eug@yandex.ru

Синтез (со)полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и архитектурой цепи является приоритетным направлением в полимерной химии. Для реализации этой цели активно разрабатываются различные методы псевдоживой радикальной полимеризации, позволяющей направленно синтезировать узкодисперсные гомо- и сополимеры. Среди методов псевдоживой радикальной полимеризации процесс с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации (RAFT-процесс) занимает особое место, что обусловлено простотой, универсальностью и эффективностью метода. RAFT полимеризация открывает широкие возможности в области макромолекулярного дизайна, позволяя получать материалы с богатыми функциональными возможностями: звездообразные, гребнеобразные, привитые, блок-сополимеры и т. д. Существенный практический интерес представляют амфифильные сополимеры, которые обладают рядом специфичных свойств, в частности, способностью к самоорганизации на нано-уровне. В этом отношении узкое молекулярно-массовое распределение таких сополимеров играет важную роль в таких технологиях, как микро- и наноэлектроника, системы доставки лекарств. В работе предложен подход к синтезу узкодисперсных амфифильных сополимеров стирола с акриловой кислотой, заключающийся в проведении RAFT полимеризации изоборнилакрилата со стиролом в присутствии бензилдителибензоата в качестве агента обратимой передачи цепи. Установлено, что сополимеризация протекает в псевдоживом режиме, о чем свидетельствует линейное повышение среднечисловой молекулярной массы с конверсией, низкие значения параметров полидисперсности образующихся полимеров, отсутствие гель-эффекта. Дальнейшая модификация синтезированных сополимеров путем кислотного гидролиза звеньев изоборнилакрилата до акриловой кислоты приводит к образованию амфифильных сополимеров стирола с акриловой кислотой.

Каталитические системы на основе соединений железа и меди в контролируемом синтезе (со)полимеров на основе акрилонитрила

Курочкина Д.Ю., Воробьева И.О., Гришин И.Д.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского,
Нижегород*

E-mail: Dk-chem@mail.ru

Гомо- и сополимеры на основе акрилонитрила находят широкое применение в качестве сырья для производства синтетических волокон, характеризующихся высокой прочностью и устойчивостью, что делает их незаменимыми в различных сферах человеческой деятельности. Важной областью применения полимеров на основе акрилонитрила является производство углеродных волокон, являющихся ценным конструкционным материалом.

Полимеры, служащие качественным сырьем для получения прочного углеволокна, должны иметь относительно высокую молекулярную массу и узкое молекулярно-массовое распределение. Одним из способов получения полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками является контролируемая радикальная полимеризация. В данной работе нами изучена возможность применения систем на основе комплексов меди и железа для получения полимеров акрилонитрила с требуемыми молекулярно-массовыми характеристиками.

Установлено, что системы на основе бромида и хлорида железа (II) в сочетании с органическими кислотами и азотсодержащими лигандами способны инициировать полимеризацию акрилонитрила по механизму ICAR ATRP и проводить ее до высоких конверсий. В то же время, полимеризация характеризуется слабой степенью контроля над процессом, приводя к образцам с широким молекулярно-массовым распределением.

Системы на основе соединений меди оказались более эффективными для получения узкодисперсных полимеров акрилонитрила по сравнению с системами на основе железа. Использование системы на основе бромида меди (I) и 2,2'-бипиридила и нольвалентной меди в качестве восстановителя для регенерации катализатора позволяет проводить полимеризацию акрилонитрила до конверсий выше 80%. Полимеризация акрилонитрила с использованием предложенных систем сопровождалась линейным увеличением молекулярной массы с конверсией.

Предложенные системы были использованы для получения сополимеров акрилонитрила с метилакрилатом. Калориметрические исследования полученных сополимеров показали, что присутствие второго мономера сглаживает экзотермический эффект при температурной обработке полимера, что позитивно сказывается на прочности получаемого волокна.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации (проект № МК-7578.2015.3).

Использование различных *o*-иминосемихинонов олова(IV) в процессах радикальной полимеризации метилметакрилата

Лизьякина О.С.¹, Ваганова Л.Б.¹, Чегерев М.Г.², Пискунов А.В.²

¹ ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

² Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород

E-mail: oksana.94.02@mail.ru

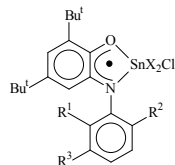
Эффективность регулирования роста макромолекул соединениями переходных металлов зависит не только от природы атома металла, но и от его лигандного окружения. При этом использование индивидуальных особенностей состава металлокомплексов позволяет существенно расширить круг потенциальных контролирующих агентов.

Целью работы стало изучение и сравнение процессов полимеризации метилметакрилата (**ММА**), инициируемых динитрилом азоизомасляной кислоты (**ДАК**), с участием парамагнитных комплексов олова(IV) (**1-2**).

Установлено, что каждый из **1-2** в интервале 70-90°C снижает скорость полимеризации **ММА** пропорционально увеличению их концентрации. При использовании комплексов с *трет*-бутильными заместителями (**1а-в**), процессы полимеризации **ММА** протекают быстрее, чем с участием аналогичных этильных производных (**2а-в**). В рядах **1а-в** (**2а-в**) существенным оказывается размер алкильного заместителя в арильном фрагменте парамагнитного лиганда: чем он больше, тем медленнее идут процессы полимеризации. Стоит отметить, что среднечисленные ММ поли**ММА**, полученного с участием каждого из **1-2**, пропорционально возрастают с увеличением конверсии как при 70, так и при 90°C. Коэффициенты полидисперсности образцов поли**ММА**, полученных с использованием **1а-з**, составляют ~ 1.5-1.7 на начальном этапе и увеличиваются до 3.0-3.5. В случае комплексов **2а-в** данные величины остаются в пределах 1.4-2.0 вплоть до предельных степеней превращения мономера.

Таким образом, процессы полимеризации **ММА** с участием *o*-иминосемихинонов олова(IV) **1-2** проходят в режиме обратимого ингибирования. При этом регулирующая способность комплексов зависит и от состава арильного фрагмента лиганда, и алкильного заместителя при атоме олова. Нарушение устанавливающегося равновесия в случае комплексов **1а-в** связано, очевидно, с возможным дополнительным инициированием полимеризации самими комплексами [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №14-03-31032).



1а-з: X = Bu^t,

2а-в: X = Et

а: R₁ = R₂ = Me, R₃ = H

б: R₁ = R₂ = Et, R₃ = H

в: R₁ = R₂ = Prⁱ, R₃ = H

з: R₁ = H, R₂ = R₃ = Bu^t

Список литературы

[1] Ваганова Л.Б., Капринина А.Н., Мещерякова И.Н. и др. // Изв. АН, Сер. хим., 2014. № 3. С. 744-750.

Реакции восстановления комплексов бора на основе 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтена (dpp-bian)

Лукина Д.А.¹, Лукоянов А.Н.²

¹ННГУ им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород

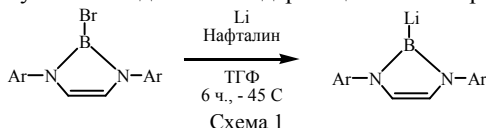
²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева

Российской академии наук, Нижний Новгород

E-mail: das-lukina@yandex.ru

Первое сообщение о получении борилитиевого комплекса $\{(\text{ArNCH})_2\}\text{B-Li}(\mu\text{-DME})_2$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-диизопропилфенил}$) было опубликовано Нозаки с коллегами в 2006 году [1]. Этот комплекс был получен восстановлением N,N'-бис(2,6-диизопропилфенил)-2-бromo-2,3-дигидро-1H-1,3,2-диазоборола нафталенидом лития (Схема 1). Уже установлено, что этот комплекс выступает в качестве нуклеофила в реакциях органического синтеза [2], а также применяется при получении соединений содержащих связь Бор-металл [3,4].



Нами была проведена аналогичная реакция восстановления комплекса бора (dpp-bian)BBr (**1**) (dpp-bian=1,2-бис[(2,6-диизопропил-фенил)имино]аценафтена) на основе аценафтен-1,2-диимина. Реакцию комплекса **1** с металлическим литием в присутствии нафталина проводили в диэтиловом эфире (Схема 2). В результате был получен комплекс, в котором произошло восстановление нафталиновой части комплекса **1**. При этом сохранилась связь B-Br. Аценафтен-1,2-дииминный лиганд dpp-bian в структуре комплекса **1** восстановлен до тетрааниона (Рис. 1). Ранее были известны лишь 2 комплекса щелочных металлов, в которых аценафтен-1,2-диимины восстановлены до тетрааниона.

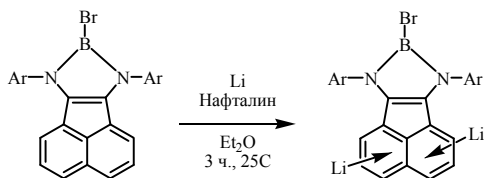


Схема 2

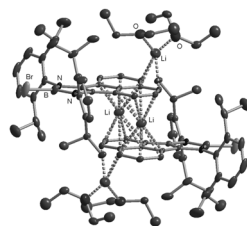


Рис. 1. Структура комплекса 1.

Подробности методик синтеза и свойства комплексов бора на основе dpp-bian будут изложены в докладе.

Список литературы

- [1] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science*, **2006**, *314*, 113-115.
- [2] Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, *130*, 16069.
- [3] M. Yamashita, Y. Suzuki, Y. Segawa, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, *129*, 9570.
- [4] T. Kajiware, T. Terabayashi, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, *47*, 6606.

Синтез, структура и биологическая активность гетаренселен(теллур)дихлоридов

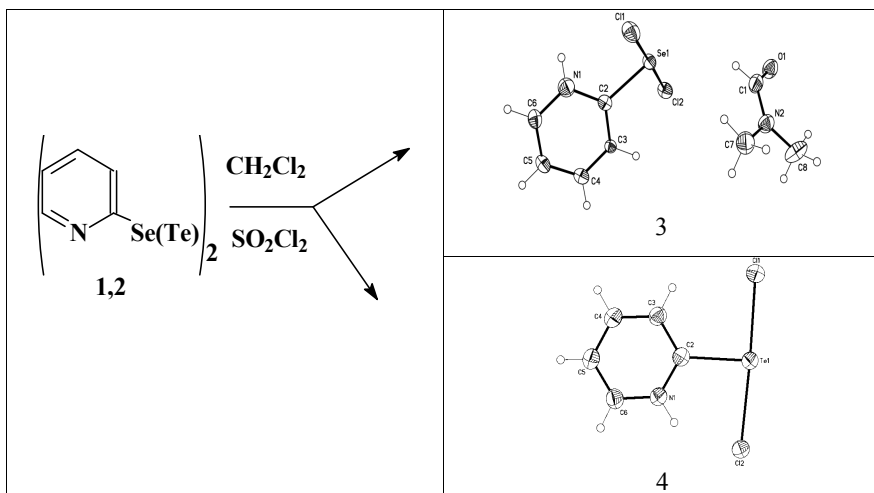
Лукьянова Ю.М.¹, Залепкина С.А.², Мацулевич Ж.В.¹, Османов В.К.¹,
Борисова Г.Н.¹, Борисов А.В.¹

¹Нижегородский государственный технический университет
им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород

E-mail: obchim@ntu.nnov.ru

При взаимодействии ди(2-пиридин)диселенида (1) и дителлурида (2) с сульфурилхлоридом в хлористом метиле с количественными выходами образуются новые цвиттер-ионные системы - аддукты (3) и (4) соответственно. Методом рентгено-структурного анализа показано, что полученные соединения имеют Т-образную структуру с линейными фрагментами Cl-Se-Cl и Cl-Te-Cl [1].



В результате исследований биологической активности соединений (3) и (4) установлен бактерицидный эффект этих соединений по отношению к бактериям *Bacillus subtilis*, *Klebsiella oxytoca*, *Staphylococcus epidermidis*, *Proteus vulgaris* и *Pseudomonas aeruginosa* и фунгицидный эффект в отношении микромицетов *Penicillium ochro-chloron*, *Aspergillus oryzae* и *Penicillium brevicompactum* 2.

Список литературы

[1] Khrustalev V. N., Matsulevich Z. V., Lukiyanova J. M., Aysin R. R., Peregudov A. S., Leites L. A., Borisov A. V. // Eur. J. Inorg. Chem. 2014. N. 22. P. 3582-3586.

Реакция карбоксилирования олефинов оксидом углерода (IV) в присутствии органических сульфидов и кремнийорганических соединений

Малеев А.А.¹, Федоров А.Ю.²

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород

E-mail: maleev.alexandr@yandex.ru

В настоящее время одной из важнейших проблем для экологии является утилизация диоксида углерода как основного газа, способствующего возникновению парникового эффекта. Одним из решений данной проблемы является связывание диоксида углерода путем реакции карбоксилирования различных субстратов. Данная реакция также решает множество синтетических

задач (образование новых С-С связей в субстрате и т.д.)

В работе [1] осуществлена реакция карбоксилирования этилциннамата с образованием диэтилфенилсукцината в присутствии металлического магния.

Нашей целью является карбоксилирование олефинов диоксидом углерода в присутствии систем "кремнийорганическое соединение - органический сульфид".

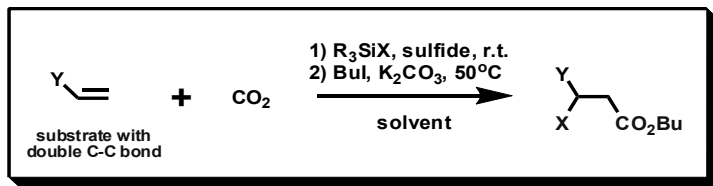


Рис.1 Общая схема реакции.

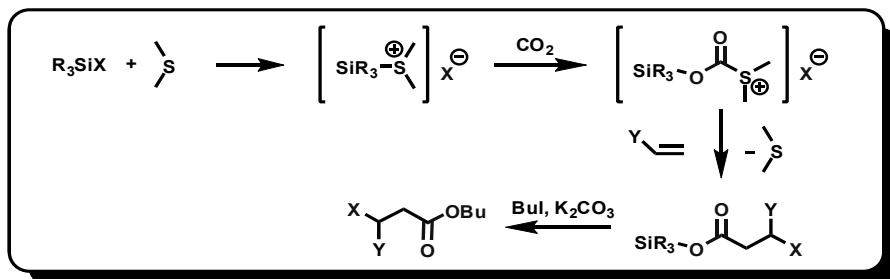


Рис. 2. Общий механизм реакции.

Ни для одной из исследованных систем продуктов реакции карбоксилирования получено не было. Но в условиях реакции карбоксилирования стирола в присутствии диметилсульфида был получен продукт, предположительно являющийся метил(1-фенилэтил)сульфидом (по данным масс-спектра).

Список литературы

[1] H. Maekawa, T. Murakami, T. Miyazaki, and I. Nishiguchi, Chem. Lett. 2011, 40, 368-369.

Хромато-масс-спектрометрическое исследование реакций некоторых органических соединений с бромом

Малеева А.И., Калистратова О.С., Степашина И.Ю., Фаерман В.И., Гуцин А.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород

E-mail: AlevtinaMaleeva@mail.ru

Известно, что определение остаточного мономера в полиметилметакрилате проводят методом йодометрического титрования не вступившего в реакцию метилметакрилата с предварительным бромированием бромид-броматным раствором в кислой среде. При анализе аналогичным методом остаточного стирола в полистироле, растворенном в хлороформе, процесс сопровождается побочными реакциями. С целью выяснения указанных побочных процессов нами с помощью метода хромато-масс-спектрометрии были изучены следующие системы:

1. $\text{CHCl}_3 + \text{KBrO}_3 + \text{KBr} + \text{HCl}$;
1. Стирол + $\text{CHCl}_3 + \text{KBrO}_3 + \text{KBr} + \text{HCl}$;
2. Стирол + $\text{CHCl}_3 + \text{Br}_2(\text{водн.})$;
3. Стирол + $\text{CHCl}_3 + \text{HBr}$;
4. $\text{PhC(O)OO(O)CPh} + \text{CHCl}_3 + \text{KBrO}_3 + \text{KBr} + \text{HCl}$

Каждую систему выдерживали сутки в темноте, после чего обесцвечивали добавлением минимального количества 0.1н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ для освобождения от остатков брома, органическую часть сушили над сульфатом натрия.

Полученные продукты реакции анализировали на хромато-масс-спектрометре DSQ/Trace GC Ultra фирмы Thermo Scientific Corp. (США). Проба 0.2 мкл образца вводилось в инжектор, нагретый до 250°C. Температура колонки HP-5MS повышалась от 100 до 300°C. Регистрировались масс-спектры положительных ионов при энергии ионизирующих электронов 70 эВ в диапазоне массовых чисел 35-500. Идентификация компонентов проводилась с помощью библиотеки масс-спектров NIST 2005.

Во всех исследованных системах в незначительных количествах найдены бромсодержащие продукты, в том числе бромдихлорметан (система 1), 1,2-дибром-1-фенилэтан – продукт присоединения молекулы брома по двойной связи стирола (системы 2, 3), и продукт его бромирования и гидролиза - бромацетофенон (2). Для системы (3) продукты бромирования не обнаружены, что свидетельствует о том что стирол не присоединяет HBr в данных условиях. В системе (4) проявлялись сигналы бромдихлорметана и бромбензола.

Таким образом, при действии бромид-броматного раствора на стирол в хлороформе при комнатной температуре основной процесс электрофильного присоединения брома по двойной связи стирола сопровождается побочными процессами.

Исследование полимеризации метилметакрилата, бутилметакрилата и стирола в присутствии некоторых *n*-хинонов

Мозалева П.Г.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород*

E-mail: p0etessa@yandex.ru

Некоторые традиционные ингибиторы радикальной полимеризации при повышенных температурах выступают в роли агентов обратимого ингибирования. Например, полимеризация метилметакрилата (ММА) в присутствии алкилзамещенных *o*-хинонов проявляет закономерности псевдоживой радикальной полимеризации [1].

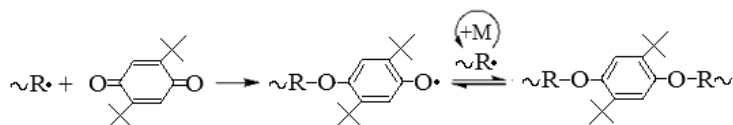
Была исследована полимеризация ММА, бутилметакрилата и стирола, инициируемая динитрилом аизомаасляной кислоты (ДАК) в присутствии ряда *n*-хинонов: дурохинона, нафтохинона, 2,5-ди-трет-бутилбензохинона (2,5-ДТББХ), 2,6-диметилбензохинона, метилбензохинона, 2,6-дихлорбензохинона, 2,3-дихлоро-5,6-дицианобензохинона.

Показано, что строение *n*-хинона оказывает значительное влияние на скорость полимеризации ММА, инициируемой ДАК, что логично связано с ингибирующим действием хинонов. Слабые ингибиторы дурохинон и 2,5-ДТББХ позволяют проводить полимеризацию ММА до глубоких степеней превращения.

Увеличение концентрации 2,5-ДТББХ способствует снижению скорости полимеризации ММА и вырождению гель-эффекта. Молекулярная масса полиметилметакрилата растет линейно с глубиной превращения в интервале концентраций 0.15 – 0.50 мол.% *n*-хинона.

Полученные полимеры способствуют протеканию пост-полимеризации ММА, скорость которой зависит как от концентрации 2,5-ДТББХ в макроинициаторе (МИ), так и от концентрации МИ. Однако, блок-сополимеры – ПММА-block-ПС – выделены в незначительном количестве.

На основании полученных результатов предложена следующая схема образования МИ и механизма обратимого ингибирования:



Закономерности псевдоживой радикальной полимеризации в случае стирола и бутилметакрилата не выявлены.

Список литературы

[1] Гришин Д. Ф., Щепалов А.А., Черкасов В.К. // ВМС. 2005. Т. 47. № 9. С. 1604-1612.

Создание высокоэффективного адаптогена на основе хитозана и дигидрокверцетина

Одинокоев А.В., Мочалова А.Е., Будруев А.В.

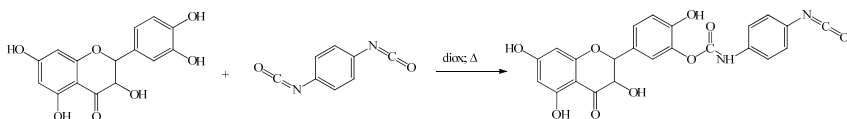
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород

E-mail: odinokov-1992@mail.ru

В настоящее время актуальным является поиск новых эффективных антигипоксических и адаптогенных средств, снижающих интенсивность свободнорадикальных процессов в организме, сопровождающихся образованием активных форм кислорода. Последние в больших количествах образуются при нарушениях работы сердечнососудистой системы, легких, системы крови и отравлениях. Классические синтетические антигипоксанты зачастую обладают симптоматическим действием и имеют побочные эффекты. Перспективными для разработки новых высокоэффективных адаптогенов являются природные полимеры и биологически активные вещества, среди которых следует выделить хитозан (ХТЗ) и соединения класса флавоноидов.

Целью данной работы явилось создание высокоэффективного адаптогенного средства на основе химически модифицированного дигидрокверцетина (ДГК) и хитозана (ХТЗ), способного выступать в качестве полимера-носителя.

Химически модифицированный ДГК был получен путем добавления диазида терефталевой кислоты (ДАТФ) к раствору ДГК в диоксане при нагревании. При термическом разложении ацилазида протекает перегруппировка Курциуса, приводящая к образованию изоцианата, который взаимодействует с активными гидроксильными группами в молекуле ДГК:



Полученный раствор приливали к смеси ХТЗ в уксусной кислоты. Наблюдали выпадение осадка.

Прививка ХТЗ, путем ковалентного связывания аминогруппы со свободной изоцианатной группой, позволяет получить биофункциональное производное, способное к высвобождению молекулы ДГК в организме человека. Анализ ИК-спектров осадка показал наличие полос поглощения, отличающихся от пиков в данной области исходных молекул ДГК и ХТЗ, что свидетельствует о наличии новых функциональных групп, образовавшихся в результате синтеза.

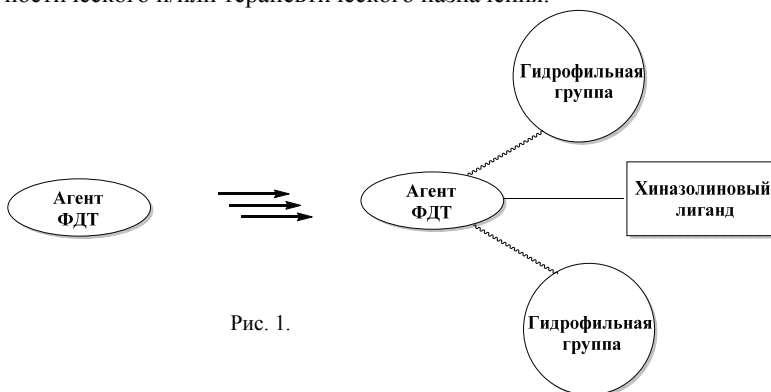
В настоящее время совместно с сотрудниками кафедры физиологии и биохимии человека и животных исследуется биологическая активность полученного соединения в условиях гипоксии.

**Синтез фотоактивных конъюгатов на основе природных
дигидропорфиринов**

Отвагин В.Ф., Нючев А.В., Федоров А.Ю., Шилягина Н.Ю., Балалаева И.В.
*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород
E-mail: votvagin@yandex.ru*

Предложен новый тип гибридных молекул и разработаны методики эффективного синтеза конъюгатов, содержащих в своём составе дигидропорфириновые агенты фотодинамической терапии (ФДТ), хиназолиновые лиганды специфических клеточных рецепторов и гидрофильные группы (рис.1.). Получен ряд целевых производных и изучены их фотофизические свойства, для некоторых конъюгатов проведены исследования биологической активности. В качестве ключевой стадии синтеза использовалась реакция каталитического циклического диполярного присоединения азида к алкину.

Предложенные методики синтеза и полученные конъюгаты могут стать основой для создания комбинированных таргетных препаратов диагностического и/или терапевтического назначения.



Исследование ферментативной активности лекарственных препаратов

Поскин Н.Д.
*МБОУ Лицей № 165 имени 65-летия «ГАЗ»
E-mail: natalia.78@mail.ru, elenikant@mail.ru*

По статистическим данным заболевания желудочно-кишечного тракта занимают второе место по данным заболеваемости в России. Поэтому

покупатели в аптеках всё чаще спрашивают препараты, оказывающие направленное воздействие на ферментативные процессы организма, то есть ферментные препараты. К этой группе относятся ферментные средства, улучшающие процессы пищеварения, которые всегда пользуются повышенным спросом, так как они способны корректировать как незначительные нарушения деятельности желудочно-кишечного тракта, так и лечить хронические заболевания органов пищеварения. Количество таких лекарственных средств на прилавках аптек достаточно велико.

Ферменты (энзимы) – это высокоспецифичные белки, выполняющие функции биологических катализаторов. Почему энзимы высокоспецифичны? Какие функции они выполняют в организме?

Нами рассмотрен ряд лекарственных препаратов, обладающих ферментативной активностью (Креон, Фестал, Мезим форте и др.). Чтобы ответить на вопросы: «Какую пользу они несут человеку? И оказывают ли влияние на биохимические реакции в организме?», нами было проведено исследование по определению ферментов в данных препаратах.

В результате проведенного исследования, мы пришли к выводу, что все ферментные препараты действительно несут пользу при различных пищеварительных заболеваниях, но принимать их человек должен только после консультации с врачом по определённому рецептом.

Оптимизация синтеза циклогексилазида методом ИК спектроскопии

Пронина А.Л., Будруев А.В., Джонс Д. Ю.

*Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
Нижний Новгород*

E-mail: nstenkapronina@bk.ru

В последние годы реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения широко используется в синтезе азотсодержащих гетероциклических соединений. Одним из таких диполей является азидная группа. С применением органических азидов синтезируют триазолы, индолы, изоксазолы, азапины и многие другие гетероциклические соединения. Поэтому актуален поиск новых и оптимизация старых методов синтеза органических азидов.

Целью данной работы является оптимизация синтеза циклогексилазида с регистрацией данных методом ИК спектроскопии.

Эффективным оказался синтез в полярных растворителях – диметилформамид и диметилсульфоксид. За протеканием реакции следили по соотношению оптических плотностей.

Рост асимметричных валентных колебаний с волновым числом 2091 см^{-1} соответствует азидной группе циклогексилазида.

Методом ИК спектроскопии, подобран минимальный расход реагентов с сохранением выхода в 73,5%.

Для очистки реакционной смеси от диметилформамида, применялся метод высаливания растворителя. Однако ДМФА остается в смеси даже после его многократной экстракции. Диметилсульфоксид хорошо удаляется высаливанием, в дальнейшем синтез проводился в нем. Отсутствие ДМСО также подтверждено спектрометрически.

По полученным данным методом ИК спектроскопии установлено, что синтез циклогексилазида протекает в полярных растворителях с высокими выходами, отработана методика очистки от диметилсульфоксида.

**Разработка новой отечественной депрессорной присадки
для современного экологически чистого дизельного топлива**

Симанская К.Ю., Зинина Н.Д., Гришин Д.Ф.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород

E-mail: ndzinina@mail.ru

В настоящее время на отечественных НПЗ для производства дизельных топлив применяются импортные дорогостоящие депрессорные присадки. Несмотря, на хорошие низкотемпературные свойства они ухудшают термоокислительную стабильность гидроочищенного дизельного топлива. В связи с этим, разработка отечественной депрессорной присадки улучшающей не только низкотемпературные свойства дизельных топлив, но и термоокислительную стабильность является актуальной.

В нашей работе впервые предложено использовать присадки на основе сополимеров винилацетата с цетилметакрилатом (ВА-ЦМА) и стеарилметакрилатом (ВА-СМА). Соплимеры получены в режиме контролируемой радикальной полимеризации с использованием каталитической системы на основе карборанового комплекса рутения и изопропиламина. Разработанные депрессорные присадки представляют собой 10% раствор сополимеров в толуоле. Введение присадки на основе ВА-ЦМА и ВА-СМА в количестве 200 ppm в гидроочищенное дизельное топливо снижает температуру застывания (табл. 1). При сравнении температуры застывания дизельного топлива с товарной присадкой Dodiflow установлено, что действие присадки на основе сополимеров ВА-СМА и ВА-ЦМА эффективнее, чем в случае товарной присадки, представляющей собой сополимер этилена с винилацетатом. При этом синтезированные сополимеры не оказывают значительного влияния на термоокислительную стабильность гидроочищенного дизельного топлива (табл.1).

Таблица 1. Низкотемпературные и термоокислительные свойства сополимеров.

Присадка	Температура застывания, °С	Поглощение кислорода, моль/л
Dodiflow	–34	1.3616
ВА-ЦМА	–38	1.0938
ВА-СМА	–40	1.2232

Разработанная нами присадка на основе сополимеров винилацетата с цетилметакрилатом и стеарилметакрилатом по эффективности на температуру застывания гидроочищенного дизельного топлива не уступают применяемой в настоящее время товарной присадке Dodiflow.

Синтез производного трифенилсурьмы с 2,4-гексадиеновой кислотой

Степашина И.Ю., Калистратова О.С., Малеева А.И., Андреев П.В.,
Гущин А.В.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
Нижний Новгород*

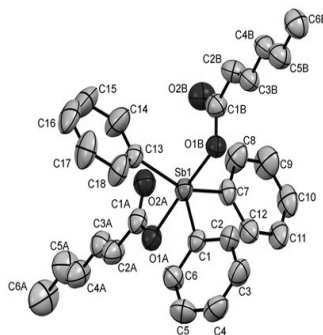
E-mail: ira.stepashina.92@mail.ru

Непредельные производные трифенилсурьмы могут применяться в качестве сомономеров для получения металлосодержащих полиметилметакрилата и полистирола.

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 2,4-гексадиеновой (сорбиновой) кислотой – дисорбат трифенилсурьмы.

Синтез дисорбата трифенилсурьмы был проведен по реакции трифенилсурьмы, 2,4-гексадиеновой кислоты и *трет*-бутилгидропероксида. $T_{пл}$ очищенного соединения 121°C.

По данным РСА продукта, атом сурьмы имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию, характерную для соединений сурьмы такого типа [3]. Аксиальный угол $O^{IA}-Sb^I-O^{IB}$ равен 173.07(4)° (достаточно близок к идеальному значению 180°). Сумма углов $C(Ph)SbC(Ph)$ в экваториальной плоскости составляет 360(5)°.



Таким образом, синтезировано новое производное трифенилсурьмы с 2,4 – гексадиеновой кислотой, строение которого исследовано ИК и ЯМР спектроскопией, а также РСА.

Список литературы

- [1] Гушин А.В., Калистратова О.С., Верховых Р.А. и др. // Вестник ННГУ. 2013. Вып. 1-1. С. 86-90.
- [2] Гушин А.В., Калистратова О.С., Верховых Р.А. и др. // Вестник ННГУ. 2013. Вып. 2-1. С. 69-70.
- [3] Andreev P.V., Somov N.V., Kalistratova O.S. et al. // Acta Cryst. Section E. 2013. E69. m167.

Амидные комплексы лантаноидов содержащие бис(амидинатный) лиганд с жестким нафталиновым линкером: синтез, строение и каталитическая активность в полимеризации *рац*-лактида и гидрофосфорилировании карбонильных соединений

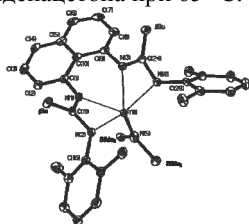
Удилова Н.Ю.^{1,2}, Яковенко М.В.², Глухова Т.А.², Черкасов А.В.²,
Фукин Г.К.², Трифонов А.А.²

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород

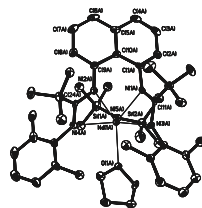
²Институт металлоорганической химии им.Г.А. Разуваева Российской академии
наук, Российская Федерация, 603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина 49
E-mail: udilova.n@mail.ru

В качестве лигандной системы для синтеза амидных комплексов лантаноидов $[1,8-C_{10}H_6\{NC(tBu)N-2,6-Me_2C_6H_3\}_2]LnN(SiMe_3)_2(THF)_n$ ($Ln = Y, n = 0$ (**1**); $Ln = Sm, n = 1$ (**2**); $Ln = Nd, n = 1$ (**3**)) нами был использован дианионный бис(амидинатный) лиганд, содержащий жесткий 1,8-нафталиновый линкер $[1,8-C_{10}H_6\{NC(tBu)N-2,6-Me_2C_6H_3\}_2]^{2-}$. Комплексы **1–3** инициируют полимеризацию с раскрытием цикла *рац*-лактида позволяя достичь полной конверсии 100–250 эквивалентов мономера за 60–90 минут при 25 °С. Полученные полилактиды имеют атактическую структуру и умеренные молекулярно-массовое распределение ($M_w/M_n = 1.30–2.12$). Экспериментально определенные M_n образующихся полимеров превышают теоретически рассчитанные вследствие медленного инициирования полимеризации. Проведение полимеризации *рац*-лактида в присутствии 3–5 эквивалентов *i*PrOH, играющего роль передатчика цепи позволяет проводить процесс полимеризации в «живом» режиме. Системы **1–3**/*i*PrOH проявляют высокую активность в полимеризации *рац*-лактида и позволяют достигать полной конверсии 100–300 эквивалентов мономера в течение 30–60 минут при 25 °С, при этом образующиеся полимеры обладают узкой полидисперсностью ($M_w/M_n = 1.13–1.27$). Кроме того, комплексы **1–3** и боргидридные комплексы $[1,8-$

$C_{10}H_6\{NC(tBu)N-2,6-Me_2C_6H_3\}_2]Ln(BH_4)(\mu-BH_4)Li(THF)_2$ ($Ln = Sm, Nd$) катализируют с высокой скоростью реакции гидрофосфорилирования альдегидов при комнатной температуре и гидрофосфорилирование бензилиденацетона при 65 °С.



1



3

Строение бис(амидинатных) комплексов иттрия **1** и неодима **3**.

Иницирующие системы монокатехолат олова(IV) / броморганическое соединение для синтеза полистирола

Харитонов Г.Ю.¹, Ваганова Л.Б.¹, Малеева А.В.², Пискунов А.В.²

¹ ННГУ им. Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород

² Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева, Нижний Новгород

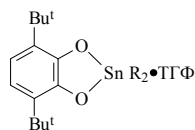
E-mail: vaganova_lb@mail.ru

Комплексы олова(IV) на основе пространственно-затрудненных *о*-хинонов являются перспективными агентами для проведения процессов полимеризации виниловых мономеров в режиме обратимого ингибирования [1-2]. Пофрагментарный рост макромолекул обеспечивается взаимодействием catecholатных комплексов с углеродцентрированными радикалами.

Целью настоящей работы - изучение процессов полимеризации стирола (СТ) с участием бинарных систем монокатехолат олова(IV) / броморганическое соединение. В качестве объектов исследования выбраны комплексы **1-3**.

Установлено, что введение четырехбромистого углерода (CBr_4) или бромистого *трет*-бутила ($tBuBr$) снижает скорость термической полимеризации СТ при 90-110°C. Предельная конверсия при этом составляет ~ 40-50%, а среднечисленная молекулярная масса (ММ) получаемого полиСТ снижается, но остается практически постоянной.

Влияние бинарных систем монокатехолат олова(IV) / CBr_4 на кинетические закономерности полимеризации СТ и молекулярно-массовые характеристики полиСТ зависит от состава комплекса. В случае систем **2** / CBr_4 и **3** / CBr_4 выходы полимера очень низки, предельная конверсия



36Cat $SnR_2 \cdot TG\Phi$,

где R = Et (**1**), Ph (**2**)
или Cl (**3**)

СТ не превышает 30-40%.

Сочетание **1** / СВг₄ или **1** / tBuBr уже в соотношении 1 / 1 позволяет увеличить выходы полиСТ до ~ 90%. Среднечисленные ММ полимера существенно ниже, чем при автополимеризации (или в присутствии броморганических соединений), и линейно возрастают с увеличением конверсии. Таким образом, бинарные системы диэтилкатехолат олова/броморганическое соединение инициируют процессы полимеризации СТ при высоких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №14-03-31032).

Список литературы

[1] Ваганова Л.Б., Малеева А.В., Пискунов А.В., Гришин Д.Ф. // Известия АН, Сер. хим., 2015, №2, С.346-354. [2] Ваганова Л.Б., Колякина Е.В., Ладоев А.В., Пискунов А.В., Гришин Д.Ф. // Высокомолекуляр. соедин., 2009, Т.51Б, №3, С.530-536.

Роль концентрации ионогенных звеньев катионного сополимера акриламида в гибридном флокулянте при седиментации суспензии диоксида титана

Проскурина В.Е., Шаброва Е.С., Гараев А.А., Галяметдинов Ю.Г.

*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет», Казань*

E-mail: shabrova.93@mail.ru

Разработан способ управления процессами флокуляции в многокомпонентных дисперсных системах (ДС) с участием гибридных полимерных материалов. Установлено, что конкретная направленность действия полимерных реагентов зависит от четырех групп параметров: характеристик дисперсионной среды, дисперсной фазы (ДФ), высокомолекулярного соединения и от методологических аспектов процесса седиментации.

В работе проанализировано влияние концентрации ионогенных звеньев β катионных сополимеров акриламида в гибридных полимер-неорганических системах на их флокулирующие свойства в режиме свободного оседания на модельной ДС – суспензии TiO₂ со средним размером частиц $\bar{R}=1,5 \cdot 10^{-6}$ м и плотностью $\rho=3,59 \cdot 10^3$ кг/м³. Гибридные полимер-неорганические системы были приготовлены на основе коллоидного золя Al(OH)₃ и катионных статистических сополимеров акриламида с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата (молекулярная масса $M>3,6 \cdot 10^6$, концентрация ионогенных звеньев β от 4 мол.% до 68 мол.%). Установлена зависимость адсорбционной способности макромолекул сополимеров, их конформации и вероятности образования либо якорных, либо мостиковых связей при взаимодействии макрокатионов с частицами ДФ от концентрации ионогенных звеньев β . При $\beta \leq 20\%$ реализуется преимущественно мостичный механизм флокуляции, а при

$\beta > 20\%$ – нейтрализационный. На количественном уровне установлен оптимальный режим флокуляции в дисперсной системе с участием полимер-неорганических гибридов с $\beta = 10\%$. Методом вторичной флокуляции определена степень адсорбции ($\omega > 0,956$) полимерных систем на частицах ДФ.

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).

Влияние углеводородного состава дизельных топлив на их эксплуатационные свойства

Шеянова А.В., Зинина Н.Д.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород

E-mail: ndzinina@mail.ru

На современных отечественных нефтеперерабатывающих предприятиях товарные дизельные топлива ЕВРО-5 получают путем компаудирования базового гидроочищенного дизельного топлива (ДТ) с содержанием серы не более 10 ppm с необходимыми функциональными присадками, такими как, противоизносные, цетаноповышающие и депрессорно-диспергирующие. Известно, что действие данных присадок ограничивается качественным и углеводородным составом дизельной фракции, зависящей от типа нефти, из которой была извлечена данная фракция.

В связи с этим, изучение углеводородного состава базовых гидроочищенных дизельных топлив полученных с применением различных технологических процессов на отечественных НПЗ является весьма актуальной задачей для нефтеперерабатывающей отрасли страны.

В данной работе проведено детальное исследование углеводородного состава дизельных топлив, вырабатываемых на крупном НПЗ ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез», выявление взаимосвязи между химическим составом топлив и их эксплуатационными свойствами.

Изучен химический состав прямогонной фракции дизельного топлива и его основные эксплуатационные свойства, а также их изменения после процесса гидроочистки. Установлено, что прямогонное дизельное топливо обладает хорошими противоизносными и низкотемпературными свойствами, а также высокой термоокислительной стабильностью, в отличие от гидроочищенного ДТ.

Показано, что гидроочищенное дизельное топливо состоит из n-алканов и циклоалканов. Лёгкие фракции, составляющие около 20%, обладают хорошей температурой застывания и высокой термоокислительной стабильностью. Более тяжелые фракции гидроочищенного топлива, составляющие около 80%, представляют собой высокоплавкие циклоалканы, обладающие высокой температурой застывания, что и определяет основные эксплуатационные свойства дизельного топлива в целом.

Комплексы переходных металлов с редокс-активными лигандами в полимеризации акрилонитрила и метилметакрилата

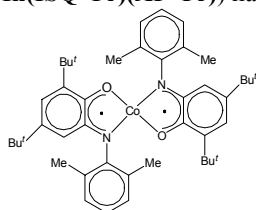
Ягненкова А.А., Колякина Е.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижегород

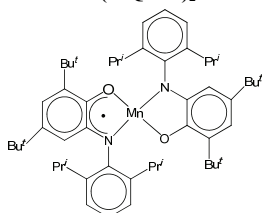
E-mail: anastasia.yagnenkova@yandex.ru

Важной задачей современной химии высокомолекулярных соединений является совершенствование методов синтеза полиакрилонитрила (ПАН) и полиметилметакрилата (ПММА) как одних из наиболее востребованных материалов в различных областях промышленности. В связи с этим актуальна разработка новых, эффективных регуляторов полимеризации акрилонитрила (АН) и метилметакрилата (ММА), способных влиять на молекулярно-массовые характеристики и на структуру синтезированных макромолекул.

Нами исследовано влияние комплексов переходных металлов, содержащих в своем составе редокс-активные лиганды ($\text{Co}(\text{ISQ-Me})_2$ и $\text{Mn}(\text{ISQ-}^i\text{Pr})(\text{AP-}^i\text{Pr})$) на процессы полимеризации АН и ММА.



$\text{Co}(\text{ISQ-Me})_2$



$\text{Mn}(\text{ISQ-}^i\text{Pr})(\text{AP-}^i\text{Pr})$

Синтез ПММА проводили в массе мономера, а ПАН в растворителях (ДМФА, ДМСО) в температурном интервале 70-90°C в условиях иницирования как традиционным инициатором динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК), так и в присутствии бинарных систем на основе исследуемых комплексов и галогеналкилов.

Установлено, что комплекс кобальта позволяет в различных условиях регулировать кинетические закономерности полимеризации исследуемых мономеров и молекулярно-массовые характеристики синтезируемых полимеров. При этом возможно получение полимеров с достаточно узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n=1.45-1.95$). Однако комплекс марганца при использовании ДАК играет роль сильного ингибитора как при полимеризации ММА, так и

АН. В случае полимеризации указанных мономеров с применением систем на основе комплекса марганца и галогеналкилов роль мономера существенна. Так, полимеризация ММА протекает с постоянной скоростью, наблюдаются рост молекулярной массы с увеличением степени превращения мономера и достаточно низкие значения полидисперсности (1.45-2.00). В отличие от ММА полимеризация АН реализуется в неконтролируемом режиме.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (проект № 736).

СЕКЦИЯ 2

Неорганическая химия, химия высокочистых веществ

Синтез и исследование $\text{KTh}_2(\text{PO}_4)_3$

Алахмад А., Манякина М.Е., Князев А.В.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород*

E-mail: mmanyakina@yandex.ru

Одной из наиболее распространенных форм нахождения тория в природе являются фосфаты, структуру которых можно использовать в качестве керамических матриц для утилизации отходов ториевого цикла благодаря их особым свойствам. В связи с этим разработка методик синтеза подобных соединений и их комплексное исследование, несомненно, является актуальной задачей.

Калий-торий фосфат кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. $C2/c$) и был получен с помощью твердофазной реакции при температуре 1373 К. Методом высокотемпературной рентгенографии определены температурные зависимости параметров элементарной ячейки и коэффициенты теплового расширения. Изучение термической устойчивости $\text{KTh}_2(\text{PO}_4)_3$ показало, что это соединение устойчиво до 1573 К. Проведено ИК-спектроскопическое исследование соединений и произведено соотношение полос.

Определена температурная зависимость теплоемкости для калий-торий фосфата в диапазоне от 5,5 до 350 К. Теплоемкость изучаемого соединения постепенно увеличивается с ростом температуры от 10 до 350 К, но в диапазоне от 5,5 до 10 К наблюдается аномалия [1]. Температура перехода исследуемого образца $T_{\text{tr}} = 6,7 \pm 0,2$ К была определена как температура максимального значения C_p в интервале температур перехода. В литературе практически нет подобных исследований соединений тория при температуре жидкого гелия. Известно, что металлический торий диамагнитен и становится сверхпроводником при температуре ниже 1,4 К. Возможно, присутствие тория в соединении внесло вклад в этот переход. Для вычисления стандартных термодинамических функций $\text{KTh}_2(\text{PO}_4)_3$ экстраполировали зависимость $C_p(T)$, начиная с приблизительно 5,5 К до 0 К графическим методом. Рассчитана стандартная энтропия образования исследуемого соединения при 298.15 К, $\Delta_f S^\circ(298.15, \text{KTh}_2(\text{PO}_4)_3, \text{cr}) = -1186.3 \pm 1.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Список литературы

[1] Knyazev, A.V., Smirnova, N.N., Manyakina, M.E., Shushunov, A.N. // *Thermochimica Acta*. 2014. Т. 584. Р. 67-71.

Кристаллохимические закономерности в лантаноидсодержащих апатитах

Блохина А.Г.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижегород*

E-mail: Allona.rom@yandex.ru

Семейство редкоземельных элементов – лантаноидов представляет отдельный ряд, вследствие своеобразной электронной структуры их атомов. Различие между редкоземельными элементами, как и сходство, обусловлено особенностями структуры электронной оболочки атомов. Их свойства изменяются закономерно от элемента к элементу. При переходе от одного лантаноида к другому в их атомах достраиваются глубоколежащие электронные слои (главным образом 4f- оболочки).

В настоящее время принято многие особенности в поведении редкоземельных элементов, в частности кристаллохимические, связывать с изменением доли участия 4f и 5d – орбиталей в химических связях. Периодичность в изменении свойств лантаноидов, позволила разбить ряд данных соединений на 4 «тетрады» - тетрадный эффект.

Авторы многих опубликованных за последние годы исследований стремятся подтвердить наличие тетрадного эффекта, полагая, что его существование прямо доказывает периодичность изменения свойств редкоземельных элементов. Такая позиция неправомерна, поскольку изменение свойств в ряду РЗЭ не всегда имеет w-образный характер.

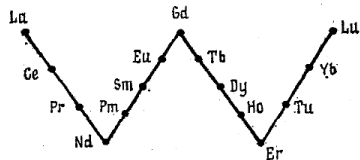


Рис. 1. W – кривая, демонстрирующая явление тетрадного эффекта в ряду редкоземельных элементов.

В данной работе периодичность в изменении свойств РЗЭ рассмотрена на примере лантаноидсодержащих силикатов со структурой минерала апатита- $\text{SrLn}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$, (Ln – La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

С помощью методов высокотемпературной и низкотемпературной рентгенографии были построены температурные зависимости объема элементарных ячеек от количества 4f- электронов.

Из температурных зависимостей видно, что необычное изменение свойств в группе РЗЭ является следствием порядка заполнения электронных уровней при переходе от одного элемента к другому.

Получение и исследование свойств стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$

Бодрова С.Г., Замятин О.А.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород*

E-mail: svetabodrova@yandex.ru

Интерес к теллуридным стеклам в последние годы связан с их способностью растворять значительные количества оксидов других элементов. Кроме того, такие стекла характеризуются широким окном пропускания и высокой химической стойкостью, что создает необходимые предпосылки их использования как материала для оптики и фотоники. Целью этой работы было нахождение границ области стеклообразования в системе $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ и исследование влияния содержания триоксида висмута в стеклах на их свойства.

Для установления границ области стеклообразования в исследуемой трехкомпонентной системе расплавы, приготовленные из точных навесок оксидов теллура, молибдена и висмута, охлаждались при контакте с массивной стальной пластиной. Исследованные смеси располагаются по семи разрезам диаграммы состояния тройной системы, характеризующихся постоянным молярным соотношением оксидов теллура и молибдена.

Показано, что тройная система характеризуется обширной областью стеклования. Содержание оксида висмута в стекле может достигать 50% если оксиды теллура и молибдена в нем находятся в эквимольном отношении.

Методом ДТА исследованы термические свойства висмутсодержащих теллуридно-молибдатных стекол, полученных из бинарных оксидов. Методом спектрофотометрии исследованы оптические свойства полученных образцов стекол. При увеличении содержания триоксида молибдена в стеклах их прозрачность в коротковолновой части области пропускания уменьшается.

Таким образом, в результате работы установлено положение границ области стеклообразования в системе $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$, охарактеризованы термические и оптические свойства стекол этой системы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Нижегородской области в рамках научного проекта №15-43-02132 «р_поволжье_а».

Совместное осаждение соединений теллура (IV), вольфрама (VI) и лантана (III) из водных растворов

Гаврин С.А.¹, Сибиркин А.А.¹, Сучков А.И.²

¹*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород*

²*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых РАН,
Нижний Новгород*

Теллуридно-вольфраматные стекла являются перспективным материалом для нелинейной и волоконной оптики. Нами предложен способ синтеза теллуридно-вольфраматных стекол, заключающийся в плавлении шихты, осажденной из

водных раст-воров, содержащих ионы элементов, оксиды которых являются компонентами стекла.

Целью данной работы является изучение закономерностей совместного осаждения гидроксидов теллура (IV), вольфрама (VI) и лантана (III) из водных растворов и определение оптимальных условий осаждения, при которых состав осадков определяется только соотношением компонентов в исходных растворах.

Для получения осадков точные навески оксида лантана растворяли в заданном объеме 1 М раствора диоксида теллура в 9 М HCl и смешивали с растворами вольфрамовой кислоты, полученными пропусканием растворов вольфрамата натрия через катионообменную колонку. К этим смесям добавляли раствор аммиака до достижения заданного значения pH. Выпавшие осадки промывали и высушивали при комнатной температуре. Элементный состав осажденной шихты был определен методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Осадки, полученные без добавления аммиака, значительно обогащены вольфрамом, так что теллур и лантан проявляют тенденцию оставаться в растворе. Это связано с растворимостью теллуристой кислоты в сильноокислой среде в присутствии лигандов (ионов Cl⁻) и ярко выраженным основным характером соединений лантана, что обуславливает невозможность их осаждения в сильноокислой среде. В осадках, полученных в интервале pH от 2 до 4, имеет место преимущественное появление теллура (IV) и вольфрама (VI). Пониженное содержание лантана в осадке в данном интервале pH связано с выраженным основным характером его гидроксида.

В интервале pH от 4 до 7 наблюдается скачок кислотно-основного титрования, связанный с осаждением соединений лантана. По достижении pH = 7 осаждение соединений лантана завершается, и создаются условия для растворения осажденных соединений теллура и вольфрама. Пропорциональное осаждение компонентов раствора имеет место в интервале pH от 4 до 7, если относительное содержание лантана не превышает 20 % (мол.).

Синтез и каталитические свойства сложных фосфатов титана, железа и d-переходных металлов в степени окисления +2

Глухова И.О.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород

E-mail: glux.olga@yandex.ru

Каркасные фосфаты, являющиеся структурными аналогами ортофосфата натрия-дициркония NaZr₂(PO₄)₃ (NZP/NASICON, тригональная сингония, пр. гр. R $\bar{3}$ c) получили свою известность благодаря высокой стабильности

структуры (термической, химической, радиационной) и высокой катионной подвижности, определяющейся наличием в структуре трехмерной системы каналов. Такие фосфаты привлекают внимание специалистов при изучении каталитических процессов кислотно-основного (изомеризация, дегидратация) и окислительно-восстановительного (селективное окисление, дегидрирование) превращений углеводов и спиртов. Представляет интерес изучить каталитическую активность сложных фосфатов, включающих в свой состав d-переходные металлы, легко вступающие в окислительно-восстановительные реакции. Введение в состав таких фосфатов железа может изменять их каталитическую активность.

В настоящей работе изучено фазообразование в рядах $M_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($M = Mn, Zn, Co, Ni, Cu, 0 \leq x \leq 2$) и исследована возможность использования изученных соединений в качестве катализаторов процессов конверсии метанола.

Рентгенограммы образцов записывали на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, диапазон углов $2\theta = 10\text{--}60^\circ$, шаг сканирования 0.02° , скорость записи 1 град/мин). Рентгенограммы всех однофазных образцов подобны по положению и интенсивности рефлексов отражения, причем в рядах фосфатов прослеживается плавное смещение дифракционных максимумов при постепенном изменении их относительных интенсивностей с ростом x во всем интервале однофазных составов. В рядах фосфатов наблюдается незначительное увеличение параметра a элементарной ячейки за счет заполнения катионами M^{2+} полостей структуры и закономерное уменьшение параметра c вследствие скоррелированных деформаций полиэдров каркаса. Протяженность областей гомогенности твердых растворов напрямую зависит от радиуса катиона элемента в степени окисления +2 (табл. 1).

Контроль химического состава и однородности полученных сложных фосфатов проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7600F с термополевой электронной пушкой (катод Шоттки).

Таблица 1. Зависимость областей реализации структуры коснарита в системах $M_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($M = Ni, Cu, Co$) от ионного радиуса катиона в степени окисления +2.

Система	Ионный радиус катиона M (кч=6), $\text{\AA}$	Область реализации NZP-структуры
$Co_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$	0.745*	$0 \leq x \leq 1.0$
$Cu_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$	0.73*	$0 \leq x \leq 0.5$
$Ni_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$	0.69	$0 \leq x \leq 0.3$

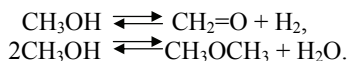
* - высокоспиновое состояние

Изучение удельной поверхности образцов проводилось на приборе Micromeritics ASAP 2020 с помощью метода капиллярной адсорбции азота при температуре -196°C . Образцы предварительно дегазировали при температуре 350°C в течение 1 ч. Удельную поверхность образцов рассчитывали по методу

БЕТ (Brunauer-Emmett-Teller), распределение пор по размерам рассчитывали по методу BJH (Barret-Joyner-Halenda).

Результаты исследования удельной поверхности образцов свидетельствовали о зависимости ее от методики синтеза фосфатов. Для материалов состава $\text{Ni}_{0.5(1-x)}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, синтезированных методом Печини, который позволяет понизить температуру кристаллизации целевой фазы, она составила величину $\sim 30 \text{ м}^2/\text{г}$. Удельная поверхность образцов $\text{M}_{0.5(1-x)}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (M – Co, Cu), полученных золь-гель методом при сравнительно высоких температурах, составляла около $1 \text{ м}^2/\text{г}$. Средний размер частиц при использовании этого метода синтеза увеличился от 2 (M – Ni) до 100 мкм (M – Co, Cu).

Превращения метанола в интервале температур 200–450°C протекали по двум основным направлениям – дегидрирование и дегидратация:



В случае конверсии на сложных фосфатах меди и кобальта при сравнительно невысоких температурах (до 320–350°C) преобладало образование диметилового эфира. Селективность получения формальдегида сначала увеличивалась с ростом температуры, а затем уменьшалась из-за образования CO_2 при температурах выше 400°C. При этом в изученном интервале температур на фосфатах с $x = 0$ наблюдалась высокая селективность по формальдегиду.

Наилучшая селективность по формальдегиду достигалась при использовании в качестве катализатора сложных фосфатов, содержащих никель, способствующих протеканию реакции дегидрирования. Значение селективности по формальдегиду с ростом температуры проходило через максимум (81–83% при 320–390°C для $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0$)), а выше 400°C наблюдался ее спад вследствие окисления реагентов с образованием заметных количеств CO_2 . С учетом роста конверсии метанола с температурой оптимальными условиями получения формальдегида можно считать температурный интервал 340–360°C при использовании катализатора $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0$): выход получаемого продукта при этом достигает $3.7 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ катализатора. Диметиловый эфир при реакции на фосфатах никеля получался в очень небольших количествах.

Технологически проведение этой реакции безопаснее (не требует использования взрывоопасных смесей метанола с воздухом), а температура процесса значительно ниже, чем для используемой в промышленности реакции окислительной конверсии метанола (650°C).

**Получение стекол системы $\text{TeO}_2\text{-MoO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ из шихты,
осажденной из солянокислого раствора**

Гуляева А.Д., Федотова И.Г., Сибиркин А.А.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижегород*

Один из способов получения шихты для синтеза стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ основан на способности солянокислого раствора тетрагидрата гептамолибдата аммония, оксида теллура (IV) и оксида лантана (III) реагировать с аммиаком с образованием осадка. Осаждение компонентов шихты завершалось по достижении $\text{pH} = 4$. Выпавшие осадки промывали и высушивали. Их состав определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием образцов сравнения.

Состав осадков, полученных при $\text{pH} = 4$, хорошо согласуется с соотношением компонентов в исходном растворе для образцов, в которых содержание триоксида молибдена не превышает 33 % (мол.). Для образцов с более высоким содержанием триоксида молибдена наблюдается значительное снижение содержания соединений молибдена в осадке по сравнению с его содержанием в исходном растворе.

Для исследования химических превращений осадков в ходе нагревания их прокаливали при температурах 200 – 500 °С. Методом рентгеновской дифрактографии (XRD 6000 Shimadzu) показано, что до 300 °С все исследованные осадки остаются аморфными. При 400 °С происходит формирование кристаллических фаз бинарных оксидов, причем примерное соотношение их количеств согласуется с содержанием в них элементов-макрокомпонентов. В прогретых при 500 °С осадках кроме рефлексов, характерных для бинарных оксидов, присутствуют рефлексы, характерные для сложных оксидов. При более высокой температуре начинается плавление образцов.

В ходе прокаливания осадков имело место частичное восстановление атомов Mo^{+6} до Mo^{+5} , на что указывала синяя окраска образцов. Для перевода атомов молибдена в высшее состояние окисления осадки перед их плавлением выдерживали в потоке кислорода при 400 °С с периодическим измельчением. Прокаленные осадки использованы в качестве шихты для получения стекол. Гомогенизирующее плавление шихты выполняли при 800 °С, отжиг образцов стекла проводили от температуры 320 – 360 °С в режиме выключенной печи.

Из спектров поглощения стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$, зарегистрированных на спектрофотометре Shimadzu UV-3600, определены коротковолновые границы пропускания. Для большинства образцов полученных стекол эти границы находятся в интервале 500 – 600 нм.

Работа выполнена при частичной поддержке грантом в рамках соглашения № 02.В.49.21.0003 между Министерством образования и науки Российской Федерации и ННГУ от 27 августа 2013 года.

Синтез и фазообразование сульфат-фосфатов щелочных и щелочноземельных элементов со структурой минерала коснарита

Дмитриенко А.С.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород*

E-mail: admtriyenko@outlook.com

Важной задачей неорганической химии является поиск новых соединений и разработка на их основе материалов с различным целевым назначением. В этой связи интерес представляют неорганические фосфаты структурного типа коснарита $KZr_2(PO_4)_3$. Повышенный интерес к этим веществам объясняется расширяющейся перспективой их использования в качестве высокотехнологичных материалов, обладающих высокими температурами плавления и разложения, химической и радиационной стойкостью, а для некоторых составов отмечается высокая ионная проводимость и низкое тепловое расширение. Большая часть исследований по синтезу, изучению строения и свойств соединений со структурой коснарита выполнена на сложных фосфатах и сульфатах с переменным катионным составом. Менее изучены смешанные фосфаты с изо- и гетеровалентными анионными замещениями. Перспективность их использования связана с важными для технических приложений свойствами – новыми или улучшенными по сравнению с моноанионными фосфатами.

Цель данной работы – изучить фазообразование в рядах сульфат-фосфатов семейства коснарита $AFeZr(PO_4)_2(SO_4)$ (A – Na, Li, K, Rb, Cs), $B_{2/3}FeZr(PO_4)_{7/3}(SO_4)_{2/3}$ (B – Mg, Ca, Sr, Ba, Pb).

Соединения синтезированы по золь-гель технологии с использованием растворов солей металлов серной и фосфорной кислот. Полученные гели высушивали при 90–200°C, далее проводили термообработку при 400–750°C в течении 12–48 ч на каждой изотермической стадии. В промежутках между ступенчатым повышением температуры образцы диспергировали.

Полученные образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (рентгеновский порошковый дифрактометр Shimadzu LabX XRD-6000) и микронзондового анализа (сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения JEOL JSM-7600F с термополовой пушкой, оснащенный системой рентгеноспектрального анализа EDX – энергодисперсионный спектрометр OXFORD X-Max 80 (Premium) с полупроводниковым кремний-дрейфовым детектором с безазотным охлаждением). С помощью метода дифференциальной калориметрии (дифференциальный сканирующий калориметр Setaram LABSYS DSC 1600) в сочетании с РФА были определены температуры формирования и разрушения кристаллических сульфат-фосфатов. По полученным дифрактограммам были рассчитаны параметры элементарных ячеек $AFeZr(PO_4)_2(SO_4)$ и $B_{2/3}FeZr(PO_4)_{7/3}(SO_4)_{2/3}$ и установлена зависимость кристаллографических характеристик сульфат-фосфатов от размера катионов щелочных и щелочно-земельных элементов.

Получение оптической керамики на основе оксида скандия

Клюсик О.Н.¹, Пермин Д.А.^{1,2}

¹*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижегород*

²*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девярых РАН
Нижегород*

Email: Oks.Kluydik@yandex.ru

Получение оптической лазерной керамики является одним из наиболее быстро развивающихся направлений в исследованиях и разработках по твердотельным лазерам.

Схема получения керамики включает в себя ряд последовательных стадий: синтез порошкообразного материала, компактирование и спекание. В процессе спекания необходимо сформировать плотную структуру без включений пор и вторичных фаз, на которых возможно рассеяние проходящего света. Для получения такого материала используют исходные порошки с заданными свойствами: субмикронный размер частиц, узкое распределение частиц по размерам, минимальный уровень агломерации, высокая фазовая однородность.

В настоящей работе обсуждается получение порошков оксида скандия методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с применением различных прекурсоров и их спекание в плотную оптически прозрачную керамику.

Разработаны методики СВС порошков Sc_2O_3 из ацетатонитратов скандия $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot x(\text{CH}_3\text{COO})_3(1-x)$, ацетилацетонатонитратов скандия $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot x(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3(1-x)$ и смеси нитрата скандия и глицина $(x)\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 - (1-x)\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Проведено исследование влияния состава прекурсоров на параметры реакций синтеза и свойства получаемых порошков. Установлено, что лучшими свойствами обладают порошки, полученные с использованием в качестве горючего глицина. Эти порошки далее были использованы для получения керамики Sc_2O_3 .

Заготовки для спекания формировали одноосным прессованием в форме диаметром 15 мм при максимальном давлении 300 МПа. Спекание керамики Sc_2O_3 проводили в СВЧ-поле (частота 24 ГГц) при давлении ~10 Па и температуре 1750°C в течение 3 часов. Для достижения высокого светопропускания использовали спекающие добавки, в качестве которых были выбраны оксиды иттрия и циркония в количестве 15% и 5 мол.% соответственно.

В результате получены визуально прозрачные образцы керамики оксида скандия с добавками оксидов иттрия и циркония на основе синтезированных порошков.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-3194014 мол_а.

Исследование адгезии халькогенидных стекол к кварцевому стеклу

Мишинов С.В., Ширяев В.С.

*Институт химии высокочистых веществ РАН им. Г.Г.Девярых,
Нижний Новгород*

Интерес к халькогенидным стеклам систем As-S и As-Se обусловлен их высокой прозрачностью в среднем ИК-диапазоне. Сведения о величине адгезии между указанными халькогенидными и кварцевым стеклами и факторах, влияющих на величину адгезии, необходимы для выбора оптимальных условий при изготовлении халькогенидных оптических элементов с малодефектной поверхностью и с наименьшим загрязнением частицами SiO_2 .

Исследование адгезии между кварцевым стеклом и халькогенидными стеклами составов $\text{As}_{35}\text{S}_{65}$ – $\text{As}_{42}\text{S}_{58}$ и $\text{As}_{30}\text{Se}_{70}$ – $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ осуществлялось методом равномерного (нормального) отрыва [1]. Установлено, что напряжение отрыва при адгезии к кварцевому стеклу для исследованных халькогенидных стекол экспоненциально зависит от температуры испытания и имеет максимум при температуре, близкой к температуре стеклования адгезива (рис. 1). Так же адгезия возрастает с увеличением температуры формирования адгезионного контакта, времени выдержки и шероховатости субстрата.

Результаты исследований показали, что адгезия сульфидно-мышьяковых стекол к кварцевому стеклу существенно выше, чем адгезия селенидно-мышьяковых. Максимальное значение напряжения отрыва от кварцевой подложки стекла As_2S_3 составляло 4,2 МПа, а стекла As_2Se_3 - 2,3 МПа. Для стекол обеих систем наблюдается резкое возрастание адгезионной прочности при содержании халькогена более 60% ат., так для стекла $\text{As}_{30}\text{Se}_{70}$ максимальное значение напряжения отрыва от кварцевого стекла составляло 8,2 МПа, а для стекол системы As-S с содержанием серы более 65% ат. – превышало предел прочности кварцевого стекла (11 МПа).

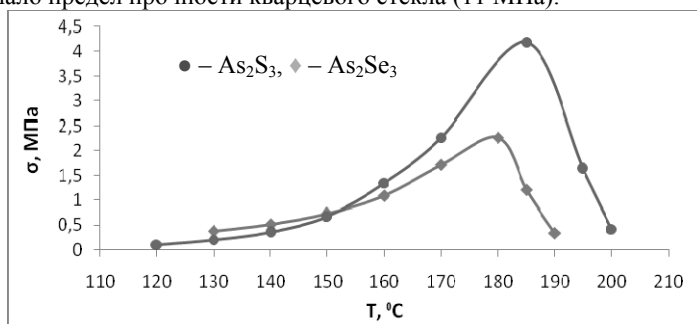


Рис.1. Температурная зависимость напряжения отрыва халькогенидных стекол от кварцевого стекла

Список литературы

[1] Кинлок Э. Адгезия и адгезивы. М.: Мир, 1991. 484 с.

**Изучение фазового перехода и термодинамических функций
литий-марганец оксида**

Паранюк А.Р., Князева С.С., Смирнова Н.Н., Шушунов А.Н.
*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород*
E-mail: paranyukar@yandex.ru

Оксиды шпинели известны как неорганические пигменты с высокой термической и химической стабильностью, как материалы с магнитными и каталитическими свойствами. В этом классе материалов внимание многих исследователей привлекает структура и фазовые переходы в шпинели состава $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$. В связи с увеличением объема использования LiMn_2O_4 как материала для катодов в литиевых аккумуляторах было опубликовано много работ по его изучению. Важно отметить, что ни одна из этих работ не сообщает о калориметрических исследованиях.

Цель данной работы включала калориметрическое определение температурной зависимости теплоемкости LiMn_2O_4 от 6 до 347 К, обнаружение возможных фазовых переходов и расчет стандартных термодинамических функций в интервале от $T \rightarrow 0$ до 347 К. Также приведены результаты спектроскопических исследований с целью получения информации о фоновых свойствах данного материала и определения возможной причины низкотемпературной аномалии теплоемкости. Дополнительно проведена низко- и высокотемпературная рентгенография для изучения обнаруженного фазового перехода из ромбической в кубическую фазу.

Теплоемкость полученного образца плавно увеличивается с ростом температуры в интервалах от 6 до 240 и от 304 до 347 К и не показывает каких-либо отклонений, а в интервале от 240 до 304 К наблюдается аномалия теплоемкости. Температура фазового перехода составила 286.0 ± 0.1 К. Стандартная энтальпия и энтропия фазового перехода составили $\Delta_r H^\circ = 1157 \pm 2$ Дж·моль⁻¹ и $\Delta_r S^\circ = 4.045 \pm 0.040$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹ соответственно. Наличие фазового перехода подтверждено низкотемпературными спектроскопическими исследованиями. Численным интегрированием определена абсолютная энтропия, а затем рассчитана стандартная энтропия образования $\Delta S(298.15, \text{LiMn}_2\text{O}_4, \kappa) = -369.7 \pm 0.6$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹. Совместное использование высокотемпературной рентгенографии и дифференциального термического анализа позволило изучить процессы, происходящие в соединении при нагревании.

Исследование углеродных адсорбентов для очистки оборотной воды от органических соединений

Платонов А.А., Спичко А.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

E-mail: platon92_37@mail.ru

Содержание органических соединений в промышленных оборотных водах строго регламентируется, их удаление представляет технологическую проблему. Для очистки воды и организации замкнутого водооборотного цикла используются адсорбенты на основе угля. В этой связи возникает необходимость подбора адсорбента для очистки воды от органических соединений, что является в настоящее время весьма актуальной задачей.

На приборе Tensor 27 в обогреваемой газовой кювете в диапазоне 4000 – 400 см⁻¹ были сняты инфракрасные спектры, паров технологической оборотной воды с производства аммиака и паров этого же раствора с погруженным в него модифицированным углём на основе БАУ (Гост 6217-74).

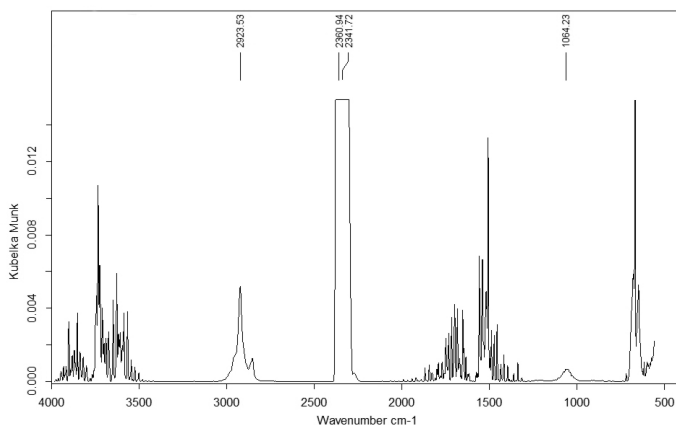


Рис. 1. ИК-Фурье спектр газовой фазы снятого при отпарке раствора оборотной воды.

Для обработки полученных спектров использовалась база данных NIST [1].

Спектральный анализ показал наличие в оборотной воде спиртов, кислот, аминов, альдегидов и других органических примесей, общее количество которых не превышает 100 мг/л. Очистку от органических примесей проводили методом отпарки с использованием угольного адсорбента. На основе экспериментальных данных можно сделать вывод, что при небольших температурах идет в основном процесс адсорбции органических соединений на поверхность активированного угля и с небольшой скоростью процесс окисления органических соединений на поверхности адсорбента. При

достижении высоких температур скорость окисления сильно возрастает и начинается образование CO , CO_2 , за счет окисления органических соединений парами воздуха. Вместе с этим начинается процесс десорбции молекул с поверхности активированного угля. Если поддерживать температуру на определенном уровне до того как начнется процесс десорбции показано, что можно практически полностью очистить раствор от примесей спиртов, альдегидов, и прочих органических веществ.

Список литературы

[1] National Institute of Standards and Technology, <http://www.nist.gov/>

Исследование ниобийсодержащих соединений тория

Савушкин И.А., Манякина М.Е.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород

E-mail: varomarga@ya.ru

Исследование двойных ниобатов тория имеет важное значение в понимании экзотермического фазового перехода между структурными типами фергусонит-шеелит. В данной работе представлены результаты исследований соединений с общей формулой $\text{MTh}(\text{NbO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Ca; Sr; Cd; M}_{1/2}^{\text{I}}\text{La}_{1/2}^{\text{III}} - \text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2}; \text{Na}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}$).

Соединения $\text{MTh}(\text{NbO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Ca; Sr; Cd; M}_{1/2}^{\text{I}}\text{La}_{1/2}^{\text{III}} - \text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2}; \text{Na}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}$) кристаллизуются в структурном типе фергусонита, а при нагревании наблюдается обратимый полиморфный переход в структурный тип шеелита. Так, например, для соединения $\text{SrTh}(\text{NbO}_4)_2$ температура перехода составила $T_{\text{poly}} = 723\text{K}$ [1]

Моноклинная структура фергусонита (I2/c) является производной от структуры шеелита (I4₁/a) и характеризуется искажением катионной подрешетки. При повышении температуры происходит постепенное отклонение атомов от равновесных позиций, и как следствие сближение параметров a и c и уменьшение угла до 90° с образованием тетрагональной структуры. Данный ряд соединений был исследован методами высокотемпературного рентгенофазового анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Образцы были исследованы методом ДСК в режиме нагрев-охлаждение до температуры 1300°C . А так как энтальпия фазового перехода близка к нулю из-за незначительных изменений структуры, никаких тепловых эффектов с помощью ДСК обнаружить не удалось.

Следует отметить одинаковый характер термического поведения всего ряда соединений. Общий вид полученных кривых не зависит от радиуса катиона и отличается лишь по температуре эффекта.

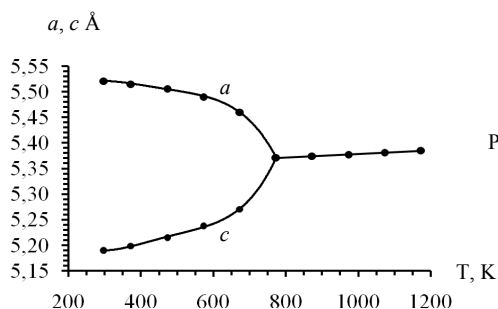


Рис. 1. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки соединения $\text{SrTh}(\text{NbO}_4)_2$

Список литературы

- [1] G. Fonteneau, H. L'Helgoualch, J. Lucas // Mater. Res. Bull. 1977. Т. 12. С. 25-33.

Модифицирование углеродных материалов для очистки фосфорной кислоты

Смирнова Д.Н., Смирнов Н.Н., Ильин А.П.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

E-mail: nnsmi@mail.ru

Правильно подобранные условия процесса дефторирования с применением адсорбционной очистки экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) позволяют не только удалить нежелательное содержание фтора, кремния, но и осуществить избирательное извлечение дефицитного сырья – редкоземельные элементы (РЗЭ). Перспективным направлением модифицирования углеродных материалов является подход, связанный с закреплением на поверхности функциональных центров с помощью обработки органическими кислотами, что приводит к увеличению адсорбционной способности по отношению к примесям и возрастанию скорости отдувки фтористых газов.

Обработку углеродного материала проводили 10 % растворами лимонной, щавелевой и уксусной кислоты, взятыми в соотношении уголь/кислота (1:20), в течение суток при комнатной температуре. Изменения в кислотно-основных свойствах после химической обработки были исследованы методом потенциометрического титрования

По экспериментальным кривым обратного потенциометрического титрования водных суспензий углеродных материалов было рассчитано количество ионов водорода, покинувшее поверхность адсорбента, отнесенное к единице массы адсорбента в каждой точке титрования Γ_{H^+} . Отрицательные значения Γ_{H^+} указывают на величину адсорбированного протона (десорбированного гидроксил-иона). Амфотерными свойствами обладает

углеродный материал, обработанный лимонной кислотой и уксусной кислотой, которые меняют свои свойства с основных на кислотные в соответствующих точках нулевого заряда (ТНЗ) [1].

По рассчитанным рК спектрам установлено, что поверхность адсорбентов обладает преимущественно центрами с константами кислотной ионизации 10^{-5} – 10^{-10} . Общее количество поверхностных центров у исследуемых образцов варьируется от 0,037 моль/г до 1,508 моль/г. Для исходного угля анионообменная емкость составляет 3,45, а для модифицированных адсорбентов она возрастает на несколько порядков.

Химически модифицированные угольные адсорбенты были испытаны при очистке неупаренной полугидратной экстракционной фосфорной кислоты. Очистка идет по двум направлениям: в газовую фазу удаляется большая часть соединений фтора и кремния (в виде HF и SiF_4), в твердую фазу – соединения железа, алюминия, титана, РЗЭ и частично соединения кремния и фтора.

Список литературы

[1] Пухов И.Г., Смирнова Д.Н., Ильин А.П. Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. Иваново, 2012. Т. 55, вып. 12. С.117-122.

Высокотемпературное изучение изоформульных висмут- и сурьма-содержащих фаз Ауривиллиуса

Сыров Е.В., Крашенинникова О.В., Князев А.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород

E-mail: syrov_ev@mail.ru

Висмут-содержащие сегнетоэлектрики со слоистой структурой (BLSF), впервые описанные Ауривиллиусом, в последнее время привлекают все большее внимание исследователей. Общую формулу подобных соединений можно записать в виде $A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}$, где m обычно варьируется от 1 до 5. В качестве A чаще всего представлены атомы в степенях окисления +1, +2, +3 или их комбинации с $KЧ_A > 6$, а в качестве B обычно выступают переходные элементы с октаэдрической координацией ($KЧ_B = 6$). Структуры данных стехиометрических соединений построены из пакетов и блоков. Пакет состоит из n слоев анионных октаэдров и и при $n \rightarrow \infty$ подобны “классическому” кубическому перовскиту. Блоки можно рассматривать как фрагменты структуры кубического BiF_3 . Фактически структура таких соединений может рассматриваться как чередование флюоритоподобных слоев $[Bi_2O_2]^{2+}$ и перовскитоподобных блоков $[A_{m-1}B_mO_{3m+1}]^{2-}$. В большинстве сегнетоэлектриков при увеличении температуры происходит фазовый переход из сегнетоэлектрического состояния с несколькими симметрично-эквивалентными вариантами структуры в неполярную параэлектрическую фазу

с единственным вариантом структуры. Этот переход соответствует температуре Кюри. С помощью твердофазных реакций нами получены наиболее типичные представителями семейства фаз Ауривилиллиуса - соединения Bi_2MoO_6 и Bi_2WO_6 ($m = 1$), которые, соответствуя определению, имеют два полиморфных перехода. Кроме того, было получено соединение $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, имеющее анионный дефицит по кислороду $(\text{Bi}_2\text{O}_2)(\text{VO}_{3.5}\square_{0.5})$, и также характеризующееся тремя структурными модификациями в зависимости от температуры. α -модификация является стабильной от комнатной температуры до 723 К, β -модификация наблюдается от 790 К до 850 К, и наконец γ -модификация существует с 850 К до температуры плавления (около 1140 К). Температуру фазовых переходов и температуру плавления определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии совместно с высокотемпературной рентгенографией, т.к. энтальпия фазовых переходов некоторых соединений очень мала.

Кроме того, известно, что соединения, содержащие висмут, обладают свойством люминесценции. Однако, в результате эксперимента, для соединений Bi_2MoO_6 и Bi_2WO_6 было выявлено что, вследствие большого количества центров люминесценции, происходит ее гашение. Заменяв катион Bi^{3+} , имеющий неподеленную электронную пару и выполняющий функцию стабилизации структуры типа фаз Ауривилиллиуса, аналогичным катионом Sb^{3+} , получили изоструктурное соединение Sb_2WO_6 . На базе этого соединения был приготовлен твердый раствор $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{WO}_6$ ($0 < x < 0.2$), который является оптимальным материалом для изучения люминесценции.

Изучение гидролитической устойчивости фосфатных керамик на основе соединений со структурой природного минерала коснарита

Темнов К.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского,

Нижегород

E-mail: ktemnov@yandex.ru

В настоящее время в мире остро стоит проблема утилизации отработанного ядерного топлива. В качестве перспективных материалов для захоронения компонентов ОЯТ рассматриваются соединения со структурой природных минералов. Данные материалы должны обладать высокой устойчивостью в условиях различных воздействий. В частности, эти соединения должны обладать высокой термической, радиационной и гидролитической устойчивостью. В качестве отвечающих данным требованиям перспективных соединений для связывания высокоактивных изотопов рассматриваются соединения со структурой природного минерала коснарита. [1] Фосфатно-циркониевые керамики, содержащие в своем составе одно - пятивалентные элементы и имеющие NZP-структуру, не разрушались в гидротермальных условиях при

температуре до 400°C и при контактировании с водой в течение 2 лет, в том числе образцы, предварительно облученные с источника ^{60}Co . [2-4] Однако необходимо учитывать, что в водах предполагаемых мест захоронения содержатся растворенные минеральные соли (общая минерализация $\sim 300\text{--}400 \text{ мг/дм}^3$). Таким образом встает вопрос устойчивости соединений NZP-структуры в присутствии растворов минеральных солей. В качестве объектов исследования были выбраны NZP-фосфаты $\text{Ba}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$. Из предварительно полученных порошков были спрессованы цилиндрические таблетки, которые испытывались в различных условиях: статический и динамический режимы, дистиллированная вода и водные растворы минеральных солей предполагаемого места захоронения радиоактивных отходов, различные температуры. Испытания проводились в течение 14 сут., отобранные пробы анализировались на присутствие ионов Ba^{2+} и Sr^{2+} методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Полученные результаты представлены в виде кинетических зависимостей «выход продукта – время» и зависимости расчетной скорости выщелачивания от времени. Представлен анализ полученных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения 11.1036.2014/К.

Список литературы

- [1] Волков Ю.Ф., Орлова А.И. Систематика и кристаллохимические аспекты неорганических соединений с одноядерными тетраэдрическими оксоанионами. Димитровград: ФГУП «ГНЦ РФ НИИАР», 2004. С. 203-205.
- [2] Стефановский С.В., Егорькова О.В., Орлова А.И. // Сб. тез. Докл. VII Совещания по кристаллохимии неорганических и координационных соединений. Санкт-Петербург, 1995. С. 36.
- [3] Орлова А.И., Зырянов В.Н., Котельников А.Р. и др. // Радиохимия, 1993. Т.35, № 6. С. 120-126.
- [4] Орлова А.И., Лизунова Г.М., Китаев Д.Б. и др. // Сб. тез. докл. XIV Международного совещания по рентгенографии минералов (июнь 1999 г.). Санкт-Петербург, 1999. С. 84-86.

Получение тиагаллата цинка взаимодействием йодида цинка(II) и йодида галлия(III) с серой

Тюрина Е.А., Вельмузов А.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук, Нижний Новгород

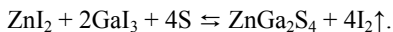
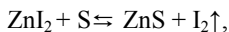
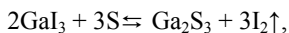
E-mail: veltmuzhov.ichps@mail.ru

Высокая оптическая прозрачность, фоточувствительность и интенсивная люминесценция в УФ области спектра делают тиагаллат цинка перспективным

оптическим материалом. Традиционно его получают взаимодействием простых веществ в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 1000–1100°C в течение 12–24 часов. Длительное выдерживание реагентов при высоких температурах в кварцевых ампулах приводит к загрязнению вещества примесями, поступающими из стенок ампулы, что ухудшает его оптические свойства и ограничивает практическое применение. В связи с этим актуальной задачей является разработка нового метода получения тиогаллата цинка, характеризующегося пониженной температурой и продолжительностью синтеза.

Проведено термодинамическое моделирование систем $\text{ZnI}_2 - \text{S}$ и $\text{GaI}_3 - \text{S}$ методом констант равновесия в температурном интервале 200–500°C. Установлен химический состав равновесных фаз. Показано, что эти системы являются перспективными для синтеза сульфидов при пониженных температурах.

Разработан новый способ получения сульфида цинка(II), сульфида галлия(III) и тиогаллата цинка взаимодействием йодида цинка(II), йодида галлия(III) и их совместным взаимодействием с серой при температуре 450°C в течение двух часов



Получены поликристаллические образцы сульфидов. Выход сульфида цинка(II) составил 80–85%, сульфида галлия(III) – 93–96%, тиогаллата цинка – 90–95%. Образцы исследованы методом рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального микроанализа, ИК спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-01091).

Синтез и исследование сложных фосфатов структурного типа NZP, включающих цирконий и металлы в степени окисления +2

Шатунов В.Е.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижегород*

Интенсивное изучение фосфатов каркасного строения структурного типа $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP) обусловлено их свойствами: высокой химической, термической и радиационной устойчивостью, низким тепловым расширением, способностью включать в кристаллическую структуру катионы разного заряда и размера, что делает перспективным дальнейшее развитие работ по синтезу и исследованию новых фосфатов. Эти вещества рассматриваются в качестве

основы керамик для различных областей техники, в том числе, с высоким сопротивлением тепловым ударам.

Хорошо изучены двойные фосфаты вида $M_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (M – металл в степени окисления +2). Их строение в значительной степени зависит от размера катиона M^{2+} и его координационных возможностей. Фосфаты такого состава со сравнительно крупными ионами M (Cd , Ca , Sr , Pb , Ba) кристаллизуются в тригональной сингонии и являются структурными аналогами фосфата $NaZr_2(PO_4)_3$.

В данной работе экспериментально изучена возможность образования твердых растворов в рядах сложных цирконийсодержащих фосфатов, содержащих катионы в степени окисления +2 одновременно в позициях каркаса и полостей NZP-структуры. В качестве объектов исследования выбраны системы вида $M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Cd , Pb , Sr ; M' – Mg , Co , Mn , $0 \leq x \leq 2$).

Синтез образцов проведен осадительным методом. Температуры синтеза варьировались в интервале от 600 до 900°C, монофазные фосфаты были устойчивы до температур не ниже 1000°C.

Полученные образцы охарактеризованы методами рентгенографии, электронного микроскопического анализа и ИК-спектроскопии. Сохранение при синтезе степени окисления марганца Mn^{2+} подтверждено методом ЭПР.

Результаты позволили установить образование в изученных системах ограниченных твердых растворов структурного типа NZP. Данные рентгенографического и ИК-спектроскопического исследований позволяют утверждать, что в рядах твердых растворов при изменении состава фосфатов сохраняется пространственная группа $R\bar{3}$, что, по-видимому, связано с упорядочением катионов в структурных позициях, то есть с предпочтительным заселением катионами в степени окисления +2 одного из двух типов октаэдрических позиций каркаса. Это подтверждается результатами структурного исследования тройных фосфатов $MMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (M – Cd , Pb ; $x = 0.5$) методом Ритвельда.

Изучено тепловое расширение представителей тройных фосфатов в температурном интервале 25–800°C. Показано, что $CdMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ относится к классу среднерасширяющихся веществ. Значения линейных коэффициентов и анизотропии теплового расширения фосфата $PbMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ близки к малорасширяющимся соединениям.

Результаты проведенного исследования позволяют установить закономерности структурообразования в рядах сложных фосфатов металлов в степенях окисления +2 и +4, а также расширяют имеющиеся сведения об изоморфизме в структуре соединений каркасного строения NZP-типа.

Синтез и фазообразование сложных фосфатов $\text{Na}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$

Шварев Р.Р.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород*

E-mail: rus.shwarev@yandex.ru

Многие сложные фосфаты титана и металлов в различных степенях окисления характеризуются каркасной структурой, принадлежат к разным структурным типам и характеризуются склонностью в пределах каждого структурного типа к широкому изо- и гетеровалентному изоморфизму и образованию широких рядов твердых растворов. Индивидуальный набор свойств соединений каждого структурного типа обусловлен особенностями их строения.

В настоящей работе исследовано фазообразование в системе $\text{Na}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$, где $0 \leq x \leq 1$. Проведено кристаллохимическое исследование полученных фосфатов.

Для получения двойных фосфатов использован метод Печини: метод синтеза высокоомогенных и высокодисперсных продуктов из органических реагентов с использованием комплексообразования и промежуточным получением полимерного геля. Реакционные смеси высушивали при 90, 130, 350°C, затем диспергировали и подвергали ступенчатому отжигу.

Полученные образцы представляли 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).

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют, что фазовый состав синтезированных образцов существенно зависит от температуры обжига и содержания катиона гадолиния в составе фосфата. В системе $\text{Na}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ наблюдается образование ограниченных твердых растворов структурного типа $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP) в областях составов $0 \leq x \leq 0.3$ и $0.7 \leq x \leq 1.0$. Однофазные продукты образуются при 600°C и устойчивы до 800-1100°C. Данные ИК-спектроскопии подтверждают принадлежность исследованных соединений к классу ортофосфатов NZP-строения с пространственными группами $R\bar{3}$ и $R\bar{3}c$. При значениях $0.3 \leq x \leq 0.7$ образцы представляют собой смесь фаз NZP-строения.

По проиндцированным рентгенограммам рассчитаны кристаллографические характеристики полученных двойных фосфатов. Изменения параметров a и c от состава в целом определяются наложением нескольких факторов. Параметр a является функцией толщины колонок из октаэдров TiO_6 и

тетраэдров PO_4 , а параметр c – высоты структурных фрагментов. Различие ионных радиусов Na^+ и Gd^{3+} невелико, но с увеличением концентрации гадолиния в составе фосфатов происходит постепенное уменьшение заселенности полостей M1 NZP-структуры. Из-за электростатического отталкивания ионов кислорода в вакантных полостях происходит увеличение параметра c . Согласно литературным данным, для NZP-фосфатов часто одновременно с этим наблюдается деформация и скоррелированный поворот каркасформирующих полиэдров в направлении, перпендикулярном оси c ячейки. Поскольку катионы натрия и гадолиния характеризуются средним ионным радиусом, влияние увеличения их концентрации на толщину колонок невелико по сравнению с эффектом ее уменьшения вследствие структурных деформаций. В результате наблюдается уменьшение параметра a с ростом x .

Полученные результаты представляют интерес при разработке новых соединений, обладающих регулируемым тепловым расширением и люминесцентными свойствами.

СЕКЦИЯ 3

Аналитическая химия и экология

Оценка эффективности сорбентов, используемых при очистке водных растворов от нефтепродуктов

Гусев Г.И., Гушин А.А., Курачева Н.М.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново

E-mail: grisha.gusev.05@mail.ru

Одним из эффективных методов очистки сточных вод от органических соединений является адсорбционный метод, позволяющий обеспечить высокую степень очистки промышленных стоков [1]. Достоинством метода является его эффективность, возможность очистки сточных вод, содержащих несколько веществ, а также рекуперация этих веществ. Целью данной работы являлась оценка эффективности сорбентов, используемых при очистке водных растворов от нефтепродуктов. Объекты исследования представлены в (табл. 1).

Таблица 1. Объекты исследования.

Название сорбента	Размер фракции, мм
Цеолит природный	2-4
Шунгит Занеженского месторождения	3-9
Диатомит универсальный «СМД»	0,8-2

Концентрация нефтепродуктов в водных растворах определялась *флуориметрическим методом*, основанном на экстракции НП из пробы малополярным растворителем (гексан) и измерением интенсивности флуоресценции экстракта на приборе типа «Флюорат-02».

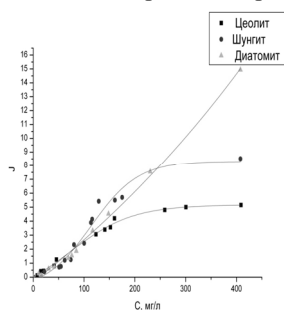


Рис.1. Зависимость сорбционной емкости от концентрации раствора.

что диатомит является наиболее эффективным сорбентом, т.к. его сорбционная емкость в исследуемом диапазоне концентраций нефтепродуктов не достигает

Сорбционная емкость рассчитывалась по формуле:

$$J = \frac{V_0 \times (C_{0,i} - C_i)}{m}$$

где V_0 - объем раствора, m - масса адсорбента, $C_{0,i}$ и C_i - его начальная и конечная равновесная концентрации.

Полученные результаты по определению сорбционной емкости различных сорбентов от начальной концентрации НП в растворе приведены на (рис. 1) и показывают,

предела насыщения. Для шунгита и цеолита увеличение концентрации нефтепродуктов в растворе в диапазоне 250-406 мг/л не приводит к значительному изменению сорбционной емкости.

Список литературы

[1] Хаскельберг М.Б., Шиян Л.Н., Корнев Я.И. // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 319. №3. С. 146.

Использование систем, содержащих нитросоединения анилинового ряда и третичный амин, в качестве инициатора фотополимеризации

Крюков Н.В., Зеленцов С.В., Овсянников Д.В., Фомичев Д.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород

Email: diss911@gmail.com

Разработка новых способов использования нитросоединений является важной задачей прикладной химии. Возможность использования ароматических нитросоединений в качестве инициаторов фотополимеризации заключается, как в разработке еще одного способа утилизации нитросоединений, так и нового способа инициации радикальной полимеризации. Наибольшим недостатком таких фотохимических процессов является их сравнительно низкая чувствительность к действию света, иначе говоря, для них характерен малый квантовый выход. Способ его увеличения является введение в реакционную смесь добавок, таких как третичные амины.

В проведенной работе рассмотрены возможности использования в качестве фотоинициаторов таких нитросоединений, как: *para*-нитроанилин, 4-хлор-2-нитроанилин, 2,4-динитроанилин, 2-амино-4-нитрофенол и 2,4-динитродифениламин. В качестве мономера использовался диметакриловый эфир триэтиленгликоля (ТГМ-3), а в качестве добавки N,N-дипропиланилин.

В ходе исследований установлено, что *para*-нитранилин и 2,4-динитродифениламин в комплексе с третичным амином в нормальных условиях инициируют полимеризацию в массе при облучении лампой ДРК-120. При этом наиболее эффективное фотохимическое инициирование происходит при отношении нитросоединения к амину 1:4 (концентрация нитросоединения 0.05 моль/л).

При использовании нитросоединений анилинового ряда с электроноакцепторными заместителями фотоиницирование реакции полимеризации не происходит (4-хлор-2-нитроанилин, 2,4-динитроанилин, 2-амино-4-нитрофенол).

В работе представлена формальная кинетика процессов фотополимеризации изученная на примере *para*-нитранилина и 2,4-динитродифениламина.

**Применение фотометрического реагента метиленового голубого
для определения Se(IV) и Se(VI) в бутилированной питьевой воде**

Наянова Ю.В., Наянова Е.В., Елипашева Е.В.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород*

E-mail: mega.nayanova@mail.ru

Для селена характерен диапазон содержаний от необходимого (ежедневная норма 50-200 мкг) до токсичного (400 мг) уровня. Известно, что Se(IV) более токсичен по сравнению Se(VI) вследствие лучшей «биотрансформации» в организме.

Нами разработана методика избирательного фотометрического определения в бутилированной питьевой воде Se(IV), окисляющего метиленовый голубой в среде 1 М HCl до бесцветных продуктов деструкции, и Se(VI), взаимодействующего с указанным реагентом при pH 5-6 с образованием окрашенного ионного ассоциата. Пределы обнаружения равны соответственно 1 и 0.8 мкг/л. Другие анионы и катионы, присутствующие в высокоминерализованных водах, не оказывают влияние на результаты определений. Относительная погрешность не превышает 8%.

Объектами анализа являлись бутилированные артезианские, столовые, лечебно-столовые и лечебные питьевые воды Европейского региона России и Кавказских минеральных вод. Установлено, что содержание селена в степенях окисления +4 и +6 варьируется от величин меньших предела обнаружения до 40 мкг/л. Показано, что при изменении значений «окислительного потенциала» E_h (430-520 мВ) и величины pH (7.2-5.0) воды отношение концентраций Se(IV) и Se(VI) закономерно увеличивается от 0.2 до 2.2.

Фактор соподчиненности (критерий ранговой корреляции Спирмена, R) указанных характерных признаков свидетельствует о высокой надежности найденной корреляции ($R=1$). Правильность полученных результатов подтверждена методом добавок.

Рекомендуемая методика не требует предварительного концентрирования и разделения Se(IV) и Se(VI) на стадии пробоподготовки. По сравнению с другими фотометрическими методиками предлагаемый способ характеризуется лучшей чувствительностью и избирательностью.

**Высокочувствительный метод определения токсикантов в воде,
безалкогольных и слабоалкогольных напитках**

Нестерова В.В., Каляпина О.Е., Пичужкина Ю.А.

*Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
Нижний Новгород*

E-mail: rgy100@yandex.ru

Появления веществ-токсикантов в питьевой воде и напитках связано с поступлением их из пластифицированной полимерной тары. Основные

загрязнители – это вещества-пластификаторы: эфиры *о*-фталевой кислоты и эфиры *о*-фосфорной кислоты. Контролировать эти соединения необходимо на микроуровне, так как они весьма опасны для здоровья. В настоящей работе впервые в России разработано высокочувствительное определение *о*-фталатов и *о*-фосфатов в воде, безалкогольных и слабоалкогольных напитках с использованием концентрирования в диспергированном экстрагенте. Исследованы источники систематических погрешностей определения примесей. Для предварительного концентрирования примесей разработано эмульсионное диспергирование экстрагента ультразвуком. Высокую эффективность концентрирования обеспечивало улучшение массообмена между анализируемой пробой и экстрагентом за счет диспергирования экстрагента с размером микрокапель 0.01 – 0.1 мкм. В качестве экстрагентов исследованы *н*-октан и *н*-гексан. Определение примесей проводили методом хромато-масс-спектрометрии. Достигнутые пределы обнаружения токсикантов в воде составляют 10^{-7} - 10^{-6} мг/л и находятся на уровне лучших мировых достижений. Пределы обнаружения рассматриваемых соединений в напитках (газированная вода, шампанское) составляют 10^{-5} - 10^{-3} мг/л. В работе исследованы источники возможных систематических погрешностей определения эфиров *о*-фталевой кислоты: поступление диалкил-*о*-фталатов из хроматографических самоуплотняющихся мембран; примеси *о*-фталатов в растворителях и гидролиз *о*-фталатов. Впервые показано, что неконтролируемое воздействие этих факторов может привести к различию определенной и истинной концентрации определяемых примесей на 1–2 порядка. Предложены способы учета и устранения систематических погрешностей. Очистка растворителей методом рэлеевской дистилляции позволяет получать образцы с содержанием примесей ниже $(1-4) \cdot 10^{-3}$ мг/л. Показано, что продолжительность хранения водных образцов перед анализом не должна превышать трех суток. Емкости для пробоотбора и хранения анализируемых образцов следует использовать из боросиликатного или кварцевого стекла. Относительная расширенная неопределенность определения токсикантов составляет 12.8 – 29.6 %.

Фотометрическое избирательное определение низких содержаний перхлоратов и периодатов в водных растворах

Орлова К.А., Наянова Е.В., Елипашева Е.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород

E-mail: orlova_ka@inbox.ru

Перхлораты (ПДК 5 мг/л) содержатся в гипохлорите кальция, применяемом для дезинфекции питьевой воды, а также в отбеливающих и чистящих средствах бытовой химии. Токсичные периодаты, образуются в природной воде с высоким

значением «окислительного потенциала» и в результате обеззараживания воды озоном. Альтернативой высокобюджетным методам оценки качества воды – ионной хроматографии и атомной спектроскопии является фотометрия с применением избирательного и чувствительного реагента – метиленового голубого (МГ).

Для расчета содержаний периодатов измеряли разность оптических плотностей (ΔA) растворов контрольного опыта (A_0) и реакционной смеси с аликвотой анализируемой пробы (A_0). Величина $\alpha = \Delta A/A_0$ пропорциональна количеству МГ, вступившего в редокс-реакцию, а следовательно, и содержанию периодата. Интенсивность окраски раствора (670 нм) реакционной смеси закономерно уменьшается с увеличением концентрации IO_4^- , поскольку МГ подвергается окислительной деструкции и обесцвечивается. В диапазоне концентраций периодата $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$ мг/л выполняется уравнение: $\alpha = (8.3 \pm 0.06) \cdot C$, где $C(\text{IO}_4^-)$, мг/л; коэффициент корреляции 0,99. Определению не мешают Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , I^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ и другие ионы. Относительная погрешность 5-7%. Предел обнаружения (3s- критерий) составял $2 \cdot 10^{-4}$ мг/л.

В слабокислых растворах метиленового голубого установлено образование ионного ассоциата перхлорат-ионов с катионом МГ: $\text{MG}^+ + \text{ClO}_4^- \leftrightarrow [(\text{MG}^+)(\text{ClO}_4^-)]$, характеризующегося константой образования $(1.8 \pm 0.8) \cdot 10^7$. Оптическая плотность растворов (600 нм) реакционных смесей возрастает с увеличением содержания ClO_4^- -ионов. Окислительной деструкции МГ не происходит вследствие низких окислительных свойств перхлорат-ионов в принятых условиях эксперимента. Доля образующегося ионного ассоциата: $\beta = \Delta A/A_0$, где $\Delta A = A_{\text{асс}} - A_0$. Для области концентраций перхлората (0,1 – 2) мг/л уравнение градуировочной зависимости: $\beta = (9.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-2} \cdot C$, где $C(\text{ClO}_4^-)$, мг/л; коэффициент корреляции 0,97. Предел обнаружения (3s-критерий) равен $5 \cdot 10^{-2}$ мг/л; определению не мешают ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- и некоторые другие. Относительная погрешность не превышает 5%.

Таким образом, используя различие в механизмах формирования аналитического сигнала: редокс-реакцию периодата и образование перхлоратом ионного ассоциата с метиленовым голубым, предложена простая и надежная фотометрическая методика избирательного определения низких содержаний вышеуказанных ионов.

Определение органических загрязнений в снеге

Романова А.Н.¹, Мосягин П.В.²

¹Нижегородский научный центр РАН, Школа юного исследователя

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород E-mail: mospv@mail.ru

Загрязненность снега органическими токсикантами является важным показателем общей загрязненности атмосферы. Это связано с особенностями

структуры снега, способствующей сорбции примесей из воздуха. Таким образом, разработка методик высокочувствительного определения примесей в снежном покрове является важной эколого-аналитической задачей.

Для решения данной задачи нами разработана методика жидкостно-жидкостной микроэкстракции с диспергированием экстрагента под действием ультразвука. В качестве растворителя использован четыреххлористый углерод высокой степени чистоты. Для создания эмульсии экстрагента в талой воде использована ультразвуковая ванна Gaouze 3560. Время воздействия ультразвука составляло 2 минуты. Объем водимого экстрагента 30 мкл. Разрушение эмульсии проводили с помощью центрифугирования. Отбор экстракта осуществляли микрошприцем МШ-10. Анализ полученного экстракта проводили с помощью газового хроматографа ГХ-1000 с пламенно-ионизационным детектором и хромато-масс-спектрометра DSQ II Focus.

Для сравнения эффективности микроэкстракционного концентрирования с обычной экстракцией, провели экстракцию в традиционном исполнении: взяли 0,5 мл талой воды и 0,5 мл растворителя, провели перемешивание встряхиванием в течении 15 минут и затем осуществили анализ полученного экстракта.

Получен коэффициент концентрирования при микроэкстракции по сумме органических веществ, равный 35. Разработанная методика было апробирована при анализе реальных образцов снега, отобранных в различных частях Нижнего Новгорода.

При анализе снега из лесополосы и парка, зафиксировано незначительное загрязнение органическими веществами, суммарный сигнал составил 20 и 42 соответственно. Содержание примесей в снеге, отобранном во дворе на улице Космической, было в 10 раз выше, чем в парке. Наибольшая загрязненность зафиксирована для снега, отобранного у обочины на проспекте Гагарина (ост. Университет). Сигнал от органических веществ составил 6300, что более чем в 300 раз выше, чем в лесопарковой зоне. Можно сделать вывод, что основной вклад в загрязнение снежного покрова органическими веществами вносит автотранспорт. Таким образом, наша методика может быть использована для мониторинга загрязненности органическими токсикантами воздуха, почвы и вод городов.

Сорбционная активность анионов: теоретические аспекты и практическое использование в ионной хроматографии

Сироткин Р.Г., Наянова Е.В., Елипашева Е.В.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород*

Несмотря на широкое внедрение в практику ионной хроматографии селективных спектроскопических и масс-спектрометрических способов

детектирования, всё большее внимание уделяется исследованию механизма удерживания ионов и выяснению причин селективности.

Целью данной работы являлось исследование сорбционных характеристик некоторых анионообменников с различными матрицами по отношению к ряду анионов, отличающихся сольватационными параметрами в условиях "малофонового" кондуктометрического детектирования соответствующих кислот.

Применяли жидкостный хроматограф "Цвет-3006", снабженный кондуктометрической ячейкой. Элюентом в двухколоночном варианте ионной хроматографии (подавляющая колонка заполнена катионитом КУ-2×8 в H^+ -форме) являлся щелочной 1 ммоль/л раствор (pH 10,8) аминокислоты тирозина. Скорость потока подвижной фазы 3 мл/мин. Объем пробы 50 мкл (петля-дозатор).

Использовали аниониты с гидрофобной ("КАНК-Аст") и гидрофильной ("ANIEKS-N") матрицами; анионами модельных смесей являлись токсичные микрокомпоненты питьевых вод: ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , а также пять "стандартных" анионов: F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} .

Найдены корреляционные зависимости фактора удерживания анионов от молярной массы, энтальпии и энтропии гидратации, ионного радиуса и поляризуемости сорбатов.

Установленные закономерности позволяют детализировать некоторые особенности механизма анионного обмена. Представляется возможным прогнозируемое использование изученных хроматографических систем для решения конкретных прикладных задач контроля качества питьевых вод.

Спектрофотометрическое определение кофеина в жидких пробах

Сорокин П.

*Школа юного исследователя Нижегородского научного центра РАН,
Нижний Новгород*

Актуальность. Кофеин – 1,3,7-триметил-ксантин, алкалоид пуринового ряда. Бесцветные горькие кристаллы, плохо растворимые в воде. Кофеин находит широкое применение, что связано с его стимулирующим действием. Как естественный компонент растительного сырья, он содержится в кофе, чае и матэ. Современные популярные а также специальные "энергетические напитки" также содержат кофеин. Помимо этого, кофеин широко используется в медицине – с целью стимуляции сердечной деятельности и ЦНС, устранения сонливости и повышения работоспособности, обладает мочегонным действием, входит в состав комплексных средств для лечения головной боли.

Проблема. Технологии заваривания чая, кажется, известны всем. Однако, никаких обоснованных сведений, касающихся поведения кофеина в процессе заваривания и после него, в доступной литературе найдено не было.

Цель. Исследовать влияние условий заваривания и хранения чайного настоя на содержание кофеина в нем.

Объекты. Чайные настои из разных его сортов.

Предмет. Содержание кофеина в образцах.

Задачи:

1. Приготовление различных чайных настоев в соответствии с рекомендациями производителей.
2. Снятие спектра поглощения свежеприготовленных чайных настоев, выбор длины волны для определения и формулировка методики анализа.
3. Мониторинг содержания кофеина в чайных настоях в зависимости от условий заваривания и времени и условий выдерживания после заваривания, систематизация и обработка полученных данных, подготовка рекомендаций для потребителей с точки зрения оптимизации бодрящего эффекта чая.

Методы исследования: спектрофотометрический анализ.

Основные понятия: Кофеин, алкалоиды, спектрофотометрический анализ.

Значимость исследования. Полученные результаты могут быть использованы при заваривании чая и его употреблении его в определённых целях (для получения бодрящего эффекта чая или, наоборот, его уменьшения).

Определение макросостава стекол системы мышьяк – селен методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой

Фадеева Д.А.

Институт химии высококичтых веществ им. Г.Г. Десятых РАН,

Нижний Новгород

E-mail: atstsky@yandex.ru

Халькогенидные стекла системы As – Se являются перспективными материалами для ИК-оптики. Они обладают высокой прозрачностью и нелинейностью оптических свойств. Характеристики стекол сильно зависят от содержания матричных компонентов. В настоящее время основными методами определения состава халькогенидных стекол являются рентгенофлуоресцентная спектроскопия и рентгеноспектральный микроанализ. Рентгеновские методы анализа обладают хорошими метрологическими характеристиками, но требуют наборы образцов сравнения для каждой конкретной системы стекол (не выпускаются), как можно более сходные с анализируемыми пробами. Приготовление наборов таких образцов сравнения является трудоемкой задачей. Поэтому актуальной остается разработка новых методик определения макросостава халькогенидных стекол, которые лишены этих недостатков.

Исходя из литературных данных, для определения матричных компонентов в халькогенидных стеклах перспективен метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Это объясняется следующими достоинствами метода: 1) большой динамический диапазон градуировочных зависимостей, составляющий 5 – 6 порядков; 2) возможность анализа малых аналитических навесок проб ($\sim 1 - 100$ мг); 3) возможность использования образцов сравнения в виде растворов, которые намного легче приготовить, чем твердые образцы сравнения сложного состава; 4) высокая сходимость результатов анализа ($S_r = 0.001 - 0.005$).

В работе проведены исследования с целью определения макросостава стекол системы As – Se методом АЭС-ИСП с минимальной погрешностью. Выбран оптимальный способ растворения проб. На основе зависимости аналитического сигнала и его относительного стандартного отклонения от концентрации мышьяка и селена в растворе выбран оптимальный рабочий диапазон 50 – 150 мкг/мл, в котором градуировочные функции линейны и достигается минимальное значение относительного стандартного отклонения аналитического сигнала – 0.003. Определение вели по наиболее интенсивным линиям, что позволяет анализировать сильноразбавленные растворы для исключения взаимного влияния (спектрального и неспектрального) матричных элементов. Градуировочные растворы готовили на основе очищенных мышьяка и селена. Градуировочные графики строили в относительных концентрациях и способом внешних стандартов. Первый способ позволяет снизить суммарную погрешность результатов анализа. Относительная погрешность определения макрокомпонентов с использованием градуировки в относительных концентрациях составила не более 0.002.

СЕКЦИЯ 4

Теоретическая и квантовая химия, фотохимия и спектроскопия

Изменение термодинамических свойств кластеров магния с увеличением их нуклеарности

Беляев С.Н., Пантелеев С.В., Игнатов С.К.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород*

Благодаря новейшим методам генерации кластеров в последние годы появилась возможность проведения реакций на малых кластерах магния в вакууме, что обеспечивает прямое сравнение параметров элементарных реакций, рассчитанных методами квантовой химии, с наблюдаемыми экспериментально.

В данной работе квантовохимическими методами DFT (B3PW91/6-311++G(2d,2p) и B3PW91/6-31G(d,p)) исследуются кластеры магния Mg_2 - Mg_{31} . Кластеры в рассчитанных системах находятся в синглетном и триплетном состояниях.

Квантовохимический расчет показывает, что устойчивость кластеров Mg_n с ростом n увеличивается почти линейно (см. Рис.1). Энергия Гиббса образования малых синглетных кластеров существенно выше (2-15 ккал/моль в расчете на 1 атом магния), чем триплетных.

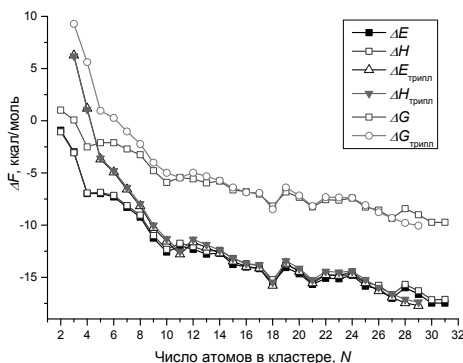


Рис. 1. Зависимость изменения энергии, энтальпии и свободной энергии (ΔG) реакции атомизации кластеров Mg_n в расчете на один атом в зависимости от n по результатам расчета методом B3PW91/6-311+G(2d).

Отрыв одного атома от высокореакционных систем приводит к появлению более устойчивых систем, для которых энергия атомизации в несколько раз больше. Эта стабилизация не имеет чисто термодинамическую природу, а

вероятнее всего, носит кинетический характер: корреляция величины энергии атомизации кластеров с термодинамическими функциями не была обнаружена. Именно реакционноспособные группы кластеров могут выступать в качестве основных мишеней в реакции Гриньяра, протекающей на активированной поверхности металлического магния.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 14-03-00585).

Квантово-химическое исследование реакции некаталитической трансэтерификации триглицеридов и их аналогов в сверхкритических флюидных условиях

Габитова А.Р., Курдюков А.И., Гумеров Ф.М.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань*

E-mail: agabitova@inbox.ru

Квантово-химическим методом DFT с функционалом плотности PBE в базе 3z (сопоставимому базисному набору cc-pVTZ) в реализации программы Priroda 4.11 и B3LYP/6-311++g(df,p) в реализации программы Gaussian09 исследованы реакции трансэтерификации триглицеридов в среде метанола в сверхкритических флюидных условиях, то есть при $T = 623$ К и $P = 30$ МПа [1,2]. Детально рассмотрена энергетическая специфика следующих реакционных систем: 1) Упрощённые газофазные реакционные системы с участием триглицерида (или его аналогов) и мономерной формы метанола в которых реакция протекает по одностадийному механизму с участием алкоксикарбонильной связи или двухстадийному механизму с участием карбонильной группы на первой стадии и четвертичного алкоксильного интермедиата на второй стадии; 2) Реакционные системы в которых в элементарном акте задействованы алкоксикарбонильная или карбонильная группа триглицерида и димерная или тримерная форма метанола и его заместительных аналогов[3,4]. Суммарная реакция, отражающую химизм трансэтерификации и гидролиза триглицеридов представлена схемой на рис. 1.

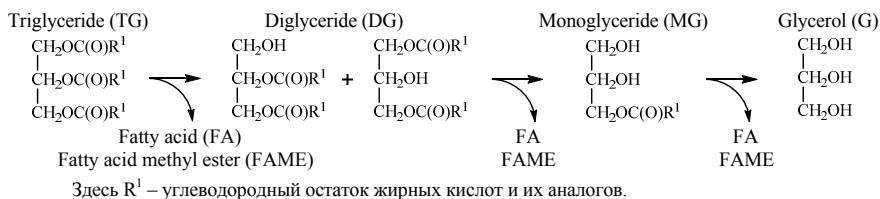


Рис. 1. Этапы трансформации триглицеридов при метанолизе и гидролизе с последовательным промежуточным формированием диглицеридов (DG), моноглицерида

(MG) и конечным образованием глицерина (G), жирных кислот (FA) или метиловых эфиров жирных кислот (FAME).

Список литературы

- [1] Курдюков А.И., Габитова А.Р., Гумеров Ф.М., Офицеров Е.Н., Мингалиев А.Ф. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т.39. №9. С.1-18.
- [2] Лайков Д.Н. // Известия Академии Наук. Сер. Хим. 2005. №3. С.804.
- [3] Toshio Yamaguchi, C. J. Benmore, and A. K. Soper. // J. Chem. Phys. 2000. Vol.112. No.20. P. 8976-8987.
- [4] Dadan Kusdiana, Shiro Saka. // Bioresource Technology. 2004. Vol.91. P.289-295.

Квантово-химическое моделирование влияния растворителей на реакцию NH_3 с GeCl_4 , AsCl_3 и SbCl_3

Галкин М.С., Зеленцов С.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород

E-mail: free_cool@mail.ru

Квантово-химические расчёты для реакций NH_3 с GeCl_4 , AsCl_3 и SbCl_3 в газовой фазе не могут полностью соответствовать экспериментально полученным данным. Разногласие, в основном, является следствием пренебрежения межмолекулярным взаимодействием, в частности эффектом сольватации. В пакете программ для квантово-химических расчётов Gaussian 03 предусмотрены методы учета эффектов сольватации, использующие модель реактивного поля.

Расчеты проводились с использованием модели поляризованного континуума Томаса. В качестве примера влияния малополярных растворителей на прямую ($\Delta E_{\text{пр}}$) и обратную ($\Delta E_{\text{обр}}$) энергию активации были рассмотрены одноступенчатые реакции замещения атома хлора на аминогруппу в GeCl_4 , AsCl_3 и SbCl_3 :



Таблица 1. Энергия активации первой стадии реакции NH_3 с GeCl_4 , AsCl_3 и SbCl_3 без учета и с учетом эффекта сольватации, ккал·моль⁻¹

Растворитель	№ реакции	$\Delta E_{\text{пр}}$	$\Delta E_{\text{обр}}$
-	1	18.2	8.6
	2	16.2	2.4
	3	9.5	2.9
Циклогексан $\epsilon=2.0$	1	15.6	8.4
	2	13.5	0.3
	3	6.2	2.9
Толуол $\epsilon=2.4$	1	13.2	8.0
	2	12.8	0.1
	3	5.3	2.3

Из приведенной выше таблицы видно, что при переходе к более полярному растворителю происходит уменьшение $\Delta E_{\text{пр}}$ и $\Delta E_{\text{обр}}$ для всех рассматриваемых реакций. Следовательно, реакции в жидкой фазе GeCl_4 , AsCl_3 и SbCl_3 с NH_3 , взятого в избытке, протекает в прямом направлении безбарьерно, а кинетика реакций в основном определяется массообменными процессами.

Механизм «взрыва» селенида цинка методом «взрывной» фотолитографии

Лысич Д.В.^{1,2}, Зеленцов С.В.¹, Котомина В.Е.³

¹ *Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород*

² *Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева, Нижний Новгород*

³ *Нижегородский физико-технический институт ННГУ Нижний Новгород
E-mail: ldv892551@mail.ru*

В настоящее время получение планарных оптических волноводов (ПОВ) из халькогенидов актуально, потому что они позволяют получать связь между волоконо-оптическим кабелем и непосредственно компьютером (через оптические межсоединения). К сожалению, получение ПОВ обычной фотолитографией (ФЛ) с травлением (ТР) не возможно, т.к. халькогениды разрушаются при ТР. «Взрывная» фотолитография (ВЗФЛ), в которой не применяется ТР, является перспективным методом формирования ПОВ. Однако, механизм получения изображения ВЗФЛ почти не изучен. Цель работы заключается в изучение механизма стадии «взрыва» в ВЗФЛ.

Крезол- и фенолформальдегидные смолы набухают при насыщении их такими растворителями, как ДМФА, диоксан, ацетон, ДМСО и т. д. Увеличение объема пленки приводит к возникновению в ней механических напряжений, что приводит к уменьшению адгезии пленок к подложке. Таким образом, появляется возможность отслаивания фоторезистной маски (ФРМ), с нанесенным на ее поверхность слоем металла. Процесс можно интенсифицировать применением кратковременной ультразвуковой обработке (она должна быть не очень продолжительной, чтобы избежать уменьшения адгезии нанесенного слоя металла к материалу подложки).

ZnSe является перспективным материалом в формировании ПОВ. Был проведен и получен качественный «взрыв» ZnSe методом ВЗ ФЛ.

Методом центрифугирования на подложки наносили фоторезист (ФР) ФП – 383 на установке НФ – 150П 30 с. Подложки с ФР сушили на воздухе 15 мин, а затем при 80°C 40 мин. Экспонирование проводили УФ светом 30 с контактным методом на установке ЭМ-5026А. Проявление проводили 10-20 с в водном растворе 0.5 % КОН с последующей промывкой в дистиллированной воде 5-10 с. Затем проводили сушку на центрифуге при 1000 об/мин.

Нанесение ZnSe проводили методом CVD на установке ВУ-2М. наносили 15.5 мин при 140°C.

«Взрыв» проводили путем выдерживания подложки 20-30 мин в ДМФА при 40°C. Оставшийся металл удаляли при обработке УЗ в течение 2 мин.

Изучено и проанализировано качество «взрыва» ZnSe при разных толщинах слоя ФР. Показано, что для проведения качественного «взрыва» слоя ZnSe его толщина должна быть не более 2/3 от толщины ФРМ.

Изучение механизмов фоторазложения аминов методами анализа квантовой топологии молекулы

Овсянников Д.В., Зеленцов С.В., Фомичев Д.А., Крюков Н.В., Плехович С.Д.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород

Кроме принятого в настоящее время квантово-химического исследования энергетических характеристик молекул, полезным является привлечение метода исследования топологии электронной плотности (ЭП) в рамках теории Бейдера. Мы продемонстрировали возможность данного метода для исследования реакций фотохимического разложения аминов.

Методом Хартри-Фока изучено распределение ЭП в молекуле метиламина, затем построена контурная карта градиента ЭП в плоскости ядер. На рис. 1 можно видеть три бассейна аттракторов, приходящихся на атомы водорода и азота. На рис. 2 изображены линии поля электронов, где мы видим две критических точки типа ядерных точек и одну точку типа связи.

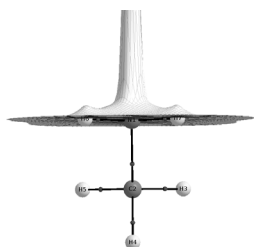


Рис. 2. Поверхность ЭП метиламина

Полученные изображения позволят нам сделать выводы о протекании фотохимических реакций. При удалении атомов водорода от азота появляются невырожденные критические точки на картах ЭП, несущие в себе важную химическую информацию относительно механизма протекания данной реакции. При переходах в возбужденное

состояние ЭП также будет изменяться и по характеру бифуркаций можно определить направление процесса: разрыв химической связи, или конкуренция атомов за связевую точку. (n,л*)-переходы приводят к смещению ЭП, а, следовательно, и к появлению новых

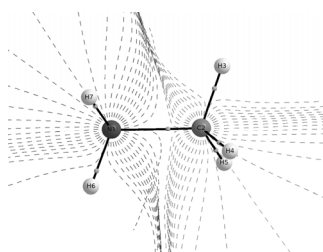


Рис. 1. Линии ЭП метиламина

критических точек, соответствующих химическим превращениям. Описанные выше понятия теории Бейдера дают в руки химику мощный инструмент исследования. Авторы при дальнейшей работе смогут получить интересные результаты относительно механизмов и других фотохимических реакций.

Список литературы

AIMAll (Version 14.11.23), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2014 (aim.tkgristmill.com).

Относительная устойчивость изомеров $(^t\text{BuN=})\text{MoH}[-\text{N}(^t\text{Bu})\text{SiPhH}_2](\text{PMe}_3)_2$ в толуоле и гексане

Охапкин А.И., Игнатов С.К., Разуваев А.Г.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород*

Для комплекса $(^t\text{BuN=})\text{MoH}[-\text{N}(^t\text{Bu})\text{SiPhH}_2](\text{PMe}_3)_2$, являющегося интермедиатом реакции гидросилилирования, существует несколько изомерных форм, отличающихся между собой как расположением внутренних лигандов координационной сферы молибдена, так и наличием или отсутствием в своём составе гипервалентного взаимодействия $\text{Mo} \cdots \text{H}-\text{Si}$ (таблица 1). Целью данной работы является установление квантово-химическим методом энергетической выгодности изомеров в условиях сольватации различными растворителями. Расчет проводился с использованием модели поляризационного континуума PCM и функционала B3PW91 с псевдопотенциалом Hay-Wadt DZ для атома Mo и базисом 6-31G(d) для остальных атомов.

Таблица 1. Различия в геометрии изомеров $(^t\text{BuN=})\text{MoH}[-\text{N}(^t\text{Bu})\text{SiPhH}_2](\text{PMe}_3)_2$.

Изомер	Расположение силиламидного фрагмента	Расположение Н	Наличие агостической связи
1	транс к PMe_3	транс к $^t\text{BuN=}$	да
2	транс к PMe_3	транс к $^t\text{BuN=}$	нет
3	транс к PMe_3	цис к $^t\text{BuN=}$	да
4	транс к Н	цис к $^t\text{BuN=}$	да
5	транс к $^t\text{BuN=}$	цис к $^t\text{BuN=}$	нет

Таблица 2. Стандартная энергия Гиббса ($\Delta G^\circ(298)$, ккал моль $^{-1}$) изомеров $(^t\text{BuN=})\text{MoH}[-\text{N}(^t\text{Bu})\text{SiPhH}_2](\text{PMe}_3)_2$ относительно комплекса 1 в вакууме.

Среда	Изомер				
	1	2	3	4	5
вакуум	0	2.6	2.2	-0.4	-4.7
толуол	-2.4	-0.5	-0.8	-3.0	-6.9
гексан	-1.8	0.3	-0.1	-2.3	-6.4

Из таблицы 2 следует, что, во всех средах наиболее устойчивым является комплекс **5**, а самым нестабильным **2**. В толуоле комплекс **5** на 4,5 ккал моль⁻¹ стабильнее **1**. Толуол увеличивает стабильность комплексов гораздо сильнее, чем гексан, поскольку обладает большим значением диэлектрической проницаемости.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 14-03-00585).

Теоретический расчет излучательных характеристик трис(β -дикетонатов) европия(III) с некоторыми основаниями Льюиса

Романова К.А., Галяметдинов Ю.Г.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань E-mail: ksemya@mail.ru*

Излучательные свойства координационных соединений лантаноидов(III) определяются их лигандным окружением, поэтому эффективность люминесценции комплексов можно регулировать изменением структуры лигандов. В связи с чем в качестве объектов исследования были выбраны аддукты европия(III) с различными замещенными β -дикетонами и основаниями Льюиса (2,2'-бипиридином и 1,10-фенантролином) (рис. 1). Оптимизация геометрии комплексов проводилась с использованием метода теории функционала плотности и обменно-корреляционного функционала PBE. Для атомов C, N, O, H использовался базисный набор rL1, для ионов лантаноидов – релятивистский базисный набор rL11. Информация о геометрии координационного полиэдра была получена из Кембриджской базы структурных данных (данные PCA) для аналогичных соединений. Моделирование излучательных свойств включало расчет УФ-спектров комплексов с использованием метода ZINDO/S и энергий возбужденных состояний методом CIS, на основании которых была произведена оценка теоретического квантового выхода комплексов. Полученные расчетные величины возбужденных состояний были подтверждены в эксперименте.

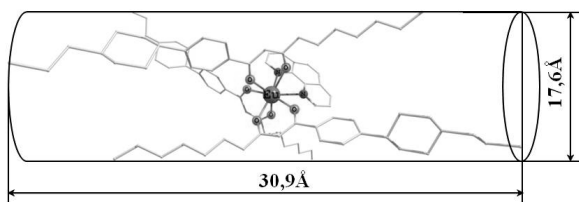


Рис. 1. Оптимизированная структура одного из исследованных комплексов европия(III).

Квантово-химические расчеты были проведены с использованием суперкомпьютера МВС-100К «Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН» и вычислительных ресурсов системы «Ломоносов» суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова [1]. Работа выполнена при финансовой поддержке государственного контракта Министерства образования и науки РФ (Задание № 4.323.2014/К).

Список литературы

[1] Воеводин Вл.В., Жуматий С.А., Соболев С.И., Антонов А.С., Брызгалов П.А., Никитенко Д.А., Стефанов К.С., Воеводин Вад.В. // Открытые системы. 2012. № 7. С. 36-39.

Квантово-химическое исследование элементарных стадий газофазного процесса фотоокисления сероводорода в присутствии нитрометана при температуре 298.15 К

Фомичев Д.А., Крюков Н.В., Овсянников Д.В., Зеленцов С.В.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород*

E-mail: xomachiner@gmail.com

Одной из важных проблем современной нефтеперерабатывающей промышленности является утилизация сероводорода, содержащегося в кислых газах установок аминовой очистки. Настоящая работа призвана подвести теоретическую основу для разработки нового метода утилизации сероводорода. Предварительные исследования [1] показали возможность проведения фотоокисления сероводорода с использованием нитросоединения при температурах, близких к комнатной. Дальнейшая работа направлена на определение термодинамических и кинетических параметров всех элементарных актов этой реакции в газовой фазе.

Исследование проводится методами квантово-химического моделирования с использованием уровня теории DFT PBE0 6-311++G(d,p) и программного пакета North-West Chemistry. [2] Рассматриваются все виды столкновений между двумя любыми интермедиатами, образующимися в реакционной системе, находящихся в состояниях различной мультиплетности.

На данном этапе обнаружено новое термодинамически и кинетически выгодное направление протекания реакции, в результате которого образуется элементарная сера, а также около десятка различных столкновений интермедиатов, не приводящих к взаимодействию. Кроме того, уточнены энергии Гиббса для рассмотренных в предварительных исследованиях направлений реакции и обнаружены новые интермедиаты в реакционной системе, такие как $\text{HOS}\cdot$ и HSSH .

Оценка энергий Гиббса показала, что сероводород не может быть окислен нитрозометаном в триплетном состоянии, образующимся на одном из направлений реакции, равно как и продуктом присоединения водорода к нитрометановому радикалу. Последний продукт способен участвовать в реакции регенерации нитрометана совместно с радикалом $\text{HSO}\cdot$, но кинетические аспекты такого взаимодействия требуют более детального рассмотрения.

Список литературы

[1] Fomichev D.A., Zelentsov S.V. Theoretical study of photochemical oxidation of organic sulfides and hydrogen sulfide in the presence of nitro compounds // High Energy Chem. 2015. Vol. 49, № 2. P. 104–110.

[2] Valiev M. et al. NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations // Comput. Phys. Commun. 2010. Vol. 181, № 9. P. 1477.

СЕКЦИЯ 5

Физическая химия

Влияние аминокислот на взаимодействие кобаламина(ii) с дегидроаскорбиновой кислотой

Буй Т.Т.Т., Деревеньков И.А., Сальников Д.С., Макаров С.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
Email: makarov@isuct.ru

Кобаламины (Cbl, витамин B₁₂), самые сложные по структуре витамины, представляют собой комплексы кобальта с корриновым макроциклом, 5,6-диметилбензимидазольным нуклеотидом (нижний аксиальный лиганд) и различными группами (CN⁻, H₂O, CH₃⁻ и др., верхний аксиальный лиганд) [1]. Ион кобальта может иметь разные степени окисления: +3, +2 и +1. Одноэлектронно восстановленный кобаламин (кобаламин(II), Cbl(II)) является важной биологической формой витамина B₁₂.

В данной работе методом электронной спектроскопии исследована кинетика реакции Cbl(II) с двухэлектронно окисленной формой витамина C (дегидроаскорбиновой кислотой, ДГА) в присутствии аминокислот (цистеина, ацетилцистеина, метионина, аспарагина, аспарагиновой кислоты, глутамина, глутаминовой кислоты) и трипептида глутатиона в кислой и нейтральной среде в анаэробных условиях. Кобаламин (II) был получен по реакции аквакобаламина (III) с боргидридом натрия, избыток восстановителя удаляли ацетоном [2]. ДГА синтезировали из аскорбиновой кислоты согласно опубликованной методике [3].

Установлено, что окисление Cbl(II) дегидроаскорбиновой кислотой возможно только в случае присутствия в системе серосодержащих аминокислот (цистеина, ацетилцистеина) и глутатиона, причем при повышении pH скорость реакции увеличивается. Наибольшая скорость наблюдается в присутствии глутатиона, наименьшая – в присутствии ацетилцистеина.

Предложен механизм реакции, включающий стадии координации аминокислоты на Co(II) центре через атом серы, и взаимодействия данного комплекса с молекулой ДГА, приводящего к образованию аскорбил-радикала и соответствующего Co(III)-тиолатного комплекса.

Список литературы

- [1] Brown K. L. // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 2075–2149.
- [2] Brown K.L., Hakimi J.M., Nuss D.M. // Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 1463.
- [3] Koliou E.K., Ioannou P.V. // Carbohydr. Res. 2005. V. 340. P. 315.

Термохимия хитозана и его сополимеров с полилактидом

Горюнова П.Е., Ларина В.Н., Смирнова Н.Н., Цверова Н.Е.

Нижегородский государственный университет им.Н.И. Лобачевского

E-mail: sancho2904@mail.ru

Получение биоразлагаемых и биосовместимых полимерных материалов в настоящее время является актуальным. Они широко применяются в медицине и используются для изготовления перевязочных, ранозаживляющих материалов, создания имплантов и носителей лекарственных препаратов пролонгированного действия. С другой стороны, получение и использование подобных материалов может способствовать улучшению экологической обстановки.

Перспективным направлением при создании биоразлагаемых и биосовместимых функциональных полимеров является использование природных полисахаридов. Одним из них является хитозан, обладающий уникальными свойствами: высокой реакционной и сорбционной способностями, гипоаллергенный, нетоксичный и биологически совместимый. С целью получения материалов биомедицинского назначения на основе хитозана в настоящее время проводят его химическую модификацию. Сочетание свойств композиции хитозана и полилактида перспективно для создания ряда многофункциональных материалов, были получены привитые и блок-сополимеры хитозана с лактидом, а также созданы смесевые композиции на основе гомополимеров.

Целью нашего исследования является изучение термохимических свойств сополимеров хитозана с полилактидом при различном содержании последнего: 16, 20, 30 масс.%. Энергию сгорания сополимеров определяли в усовершенствованном калориметре В-08МА с перевернутой статической калориметрической бомбой.

Исходя из среднего значения $\Delta_c U$, молярной массы и с учетом поправок, рассчитаны стандартные значения энергии сгорания $\Delta_c U^\circ$ и энтальпии сгорания $\Delta_c H^\circ$ образцов. По полученным $\Delta_c H^\circ$ рассчитаны значения энтальпии образования $\Delta_f H^\circ$ для каждого сополимера в твердом состоянии при 298.15К. (табл.)

Таблица. Стандартные энергии, энтальпии сгорания и образования образцов при 298.15 К

Образец	$-\Delta_c U^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_c H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_f H^\circ$, кДж/моль
ХТЗ	3291.8±2.5	3292.4±2.5	801.7±2.5
ХТЗ+PLA (16%)	3187.2±2.3	3186.7±2.3	802.0±2.3
ХТЗ+PLA (20%)	3161.0±2.2	3161.5±2.2	800.8±2.2
ХТЗ+PLA (30%)	3097.2±2.3	3097.6±2.3	799.9±2.3

Как видно из таблицы, наблюдается уменьшение по абсолютной величине $\Delta_c H^\circ$ при увеличении содержания полилактида в сополимере, причем имеет место прямо пропорциональная зависимость стандартной энтальпии сгорания от состава сополимера.

Термодинамическое исследование и низкотемпературная рентгенография никотиновой кислоты

Гусарова Е.В., Шипилова А.С.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород*

Никотиновая кислота (витамин В₃) является ценным химическим продуктом и важным витамином группы В. Витамин В₃ – это органическое соединение с формулой C₅H₄N-COOH. Специфические свойства этого витамина включают способность предотвращать и лечить болезнь пеллагру. Никотиновая кислота широко используется в медицине, в пищевой промышленности, в сельском хозяйстве и в производстве косметики.

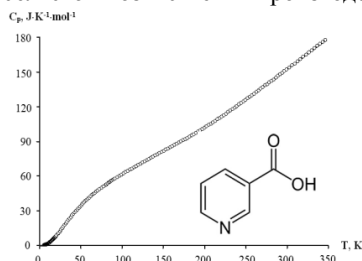


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости витамина В₃.

Для расчета абсолютной энтропии и энтропии образования никотиновой кислоты изучена температурная зависимость теплоемкости в интервале температур 5–346 К, для этого использовали вакуумную адиабатическую калориметрию. Теплоемкость монотонно и практически линейно увеличивается с ростом температуры, не проявляя видимых аномалий. Исходя из полученных данных теплоемкости была рассчитана энтропия образования витамина В₃, которая составила $\Delta_f S^\circ = -503 \pm 3$ Дж/(моль·К) [1]. Также была

оценена фрактальная размерность образца, значение которой указывает на слоистую структуру исследуемого соединения. Кроме того определили характеристическую температуру Дебая, она составила $\theta_D(C_{17}H_{20}N_4O_6) = 108.7$ К. Из полученной энтропии образования и определенной ранее в работе [2] энтальпии образования никотиновой кислоты с помощью уравнения Гиббса-Гельмгольца рассчитана функция Гиббса образования соединения, она составила $\Delta_f G^\circ = -195 \pm 2$ кДж/моль.

С помощью низкотемпературной рентгенографии проведено исследование теплового расширения никотиновой кислоты в интервале температур 150–425 К. Рассчитали коэффициенты теплового расширения и на их основании построены фигуры коэффициентов теплового расширения при различных температурах. Кристаллографическая ячейка с увеличением температуры сжимается в направлении, совпадающем с кристаллографической осью *a* и расширяется в направлении осей *b* и *c*. На основании зависимости объема элементарной ячейки от температуры рассчитана температурная зависимость плотности витамина В₃.

Список литературы

- [1] A.V. Knyazev, N.N. Smirnova, A.S. Shipilova, A.N. Shushunov, E.V. Gusarova, S.S. Knyazeva, Thermodynamic properties and low-temperature X-ray diffraction of vitamin В₃, Thermochimica Acta 604 (2015) 115–121.
- [2] J. Bickerton, G. Pilcher, G. Al - Takhin, Enthalpies of combustion of the three aminopyridines and the three cyanopyridines, J. Chem. Thermodyn. 16 (1984) 373–378.

Особенности окисления ферроценилметанола пероксидом водорода в присутствии сильных кислот. Роль протонирования

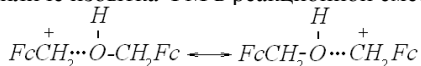
Фомин В.М., Зайцева К.С.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: niuh325@bk.ru

В настоящей работе были изучены особенности окисления ферроценилметанола (далее ФМ). Выбор ФМ в качестве объекта исследования обусловлен тем, что это производное ферроцена исключительно легко протонируется в присутствии сильных кислот с образованием α -ферроценилкарбениевого иона. Этот процесс, безусловно, будет влиять на окисление металлокомплекса пероксидом водорода, поэтому в начале было изучено протонирование ФМ в присутствии хлорной и трифторуксусной кислот.

Показано, что HClO_4 уже в небольших концентрациях легко протонирует ФМ в различных растворителях (диоксан, этанол, ацетонитрил, ДМФА) с образованием карбокатиона $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}^+\text{H}_2$, который легко фиксируется по полосе поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 600$ нм. Особенностью этого процесса является влияние соотношения концентраций ФМ/ HClO_4 от 0,0005/0,1 моль/л (соотношение 1) до 0,1/0,0005 моль/л (соотношение 2) на выход карбокатиона. Установлено, что вопреки ожидаемому высокому выходу при соотношении 1, он в 60 раз ниже, чем выход карбокатиона при соотношении 2. Это может быть результатом определенной стабилизации образовавшегося карбокатиона при соотношении 2 за счет образования двух неразличимых резонансных структур, чему способствует наличие избытка ФМ в реакционной смеси.



Показано, что карбокатион может взаимодействовать с перекисью водорода, ферроценилкарбоновой кислотой, анилином, водой, что фиксируется по снижению интенсивности его полосы поглощения.

Протонирующая способность CF_3COOH существенно ниже, чем HClO_4 , и при ее концентрациях менее 0,1 моль/л процессом протонирования можно пренебречь. Это позволило нам изучить кинетику окисления ФМ пероксидом водорода в присутствии CF_3COOH . Установлено, в области малых концентраций кислот наблюдается линейная зависимость скорости реакции от их концентрации, т.е. I порядок. В широком интервале концентраций кислот зависимость $W = f(\text{C}_{\text{HX}}^0)$ имеет слабо выраженный максимум при концентрации порядка 0,4 моль/л. Порядок реакции по концентрациям металлокомплекса и пероксида водорода является тоже первым, т.е. $W = k_{\text{эфф}}[\text{ФМ}][\text{H}_2\text{O}_2][\text{HX}]$. На основании полученных данных, предложен вероятный механизм процесса, включающий образование тройного комплекса ФМ- H_2O_2 -HX.

Нами зафиксировано явление смещения максимума полосы поглощения катиона ферроцена в длинноволновую область ($\Delta\lambda_{\text{max}}$ 30-40 нм) относительно его нормального положения ($\lambda_{\text{max}}=626$ нм), фиксируемого при малых концентрациях кислоты (<0,005 М). Дано объяснение этому явлению.

Взаимодействие тетраметилтиомочевины с пероксидом водорода

Ивлев П.А., Деревеньков И.А., Сальников Д.С., Макаров С.В.
*Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново*
E-mail: science.ivlev@yandex.ru

Тиомочевины и их оксиды широко применяются в качестве катализаторов, восстановителей, предшественников гуанидинов [1]. Их реакционная способность, а также состав продуктов окисления существенно зависит от строения исходных тиомочевин [2].

В настоящей работе изучена кинетика и механизм реакции тетраметилтиомочевины (ТМТМ) с пероксидом водорода. Методами спектрофотометрии, масс-спектрометрии, ^1H -ЯМР и циклической вольтамперометрии исследовано влияние концентрации реагентов, температуры, pH на скорость реакции. Показано, что при избытке пероксида окисление ТМТМ протекает в две стадии, причем первичным продуктом окисления тетраметилтиомочевины является ее монооксид. Определены кинетические параметры отдельных стадий процесса. Изучена стабильность монооксида тетраметилтиомочевины в водных растворах различной кислотности. Установлено, что, в отличие от тиомочевины, N-метил- и N,N'-тиомочевин, окисление тетраметилтиомочевины пероксидом водорода не сопровождается образованием соответствующих ди- и триоксидов. Проанализировано влияние строения тиомочевин на стабильность их моно-, ди- и триоксидов.

Список литературы

- [1] S.V. Makarov, A.K. Horvath, R. Silaghi-Dumitrescu, Q. Gao Recent Developments in the Chemistry of Thiourea Oxides // Chem. Eur. J., 20, 14164-14176, 2014.
- [2] T. Chigwada, W. Mbiya, K. Chipiso, R. H. Simoyi S-Oxygenation of Thiocarbamides V: Oxidation of Tetramethylthiourea by Chlorite in Slightly Acidic Media // J. Phys. Chem. A., 118, 31, 5903-5914, 2014.

**Исследование термодинамических характеристик
и физико-химических свойств ПАМА-С₆₀**

Ильичёв А.С.

*Школа юного исследователя Нижегородского научного центра РАН,
Нижний Новгород*

Фуллерены, открытые в конце XX столетия, занимают устойчивую позицию в современной науке. Неослабевающий рост исследований фуллеренов, а также их разнообразных функциональных производных отражается многочисленными публикациями и обусловлен, прежде всего, уникальной структурой фуллеренов и широкими потенциальными областями их практического использования.

Одним из наиболее новых и многообещающих классов функциональных производных фуллеренов являются фуллеренсодержащие полимеры (ФП). Они интересны, прежде всего, тем, что способны сочетать в себе свойства, как исходного полимера (растворимость, способность к пленкообразованию, эластичность и т. д.), так и уникальные свойства (электронные, оптические, электрохимические, каталитические, биологические и др.) самого фуллерена. Особенно перспективными для применения в медицине и биологии среди полимеров с подобной структурой считаются водорастворимые ФП.

Для разработки и проектирования масштабного производства ФП необходимо знание их индивидуальных физико-химических свойств. Изучение свойств стало возможно за счет разработанных методов синтеза, позволяющих получать ФП в макроскопических количествах. Полимеры, имеющие в своем составе фуллерен, образуются в результате разного рода модифицирования достаточно хорошо изученных виниловых, циклических и кремнийорганических полимеров.

В настоящей работе впервые с использованием высокоточного адиабатического вакуумного и дифференциально сканирующего калориметров изучены температурные зависимости изобарной теплоемкости $C_p^c = f(T)$ фуллеренсодержащих полиаллил-метакрилатов (ПАМА-С₆₀) в широком диапазоне температур. Для них выявлено расстеклование и установлены границы термической устойчивости.

По полученным экспериментальным данным рассчитаны термодинамические характеристики расстеклования для широкого интервала температур.

Сопоставлены физико-химические свойства ФП, исходных гомополимеров и фуллерена С₆₀; установлено влияние С₆₀ на термодинамические свойства ПАМА-С₆₀ и их термическую устойчивость. Выявлено, что введение фуллерена С₆₀ в состав макромолекул виниловых полимеров приводит к улучшению эксплуатационных свойств последних.

Отмечено, что полученные численные значения термодинамических величин для ПАМА-С₆₀ являются справочными данными, которые впоследствии могут быть использованы для построения технологических моделей получения новых материалов на основе фуллеренсодержащих полимеров.

**Кинетика процесса восстановления тетрахлорида германия
на катализаторе на основе многостенных углеродных нанотрубок,
модифицированных наночастицами меди**

Кадомцева А.В., Воротынцев А.В., Воротынцев В.М.

*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е.Алексеева,
Нижний Новгород*

E-mail: alena-kad@rambler.ru

Германий широко применяется в микро- и нанoeлектронике для изготовления импульсных, параметрических и туннельных диодов, транзисторов, СВЧ-преобразователей, в ИК-технике для изготовления оптических элементов: линз, отражающих зеркал, окон и лазеров.

В настоящее время высокочистый германий получают из его летучих соединений: моногермана и тетрахлорида германия. Получение германия из тетрахлорида германия многостадийный процесс. Представляет интерес изучение процесса получения германия в одностадийном процессе.

В работе изучена кинетика каталитического восстановления тетрахлорида германия водородом в температурном интервале 423 – 723 К, в присутствии катализатора на основе многостенных углеродных нанотрубок, модифицированных наночастицами меди.

Было установлено что в интервале температур 423 – 723 К изучаемая реакция описывается уравнением второго порядка. Адсорбция реагирующих веществ на катализаторе достаточно велика, и поэтому скорость реакции практически не зависит от концентрации реагентов в паре, так как скорость диффузии реагирующего компонента к активному центру катализатора больше скорости освобождения активного центра после протекания химического взаимодействия. Кроме того, изменение скорости подачи смеси тетрахлорида германия с водородом в реактор не привело к изменению состава ПГС, что также свидетельствует об отсутствии диффузионных ограничений.

В ходе проведенных исследований был предложен механизм реакции каталитического восстановления тетрахлорида германия водородом. Полученные экспериментальные данные позволили предположить, что одной из основных реакций, протекающих на поверхности катализатора, является перенос атома хлора от молекулы тетрахлорида германия к молекуле водорода с образованием хлористого водорода.

Введение в зону реакции катализатора на основе многостенных углеродных нанотрубок, модифицированных наночастицами меди позволило снизить температуру проведения реакции и достичь конверсии по тетрахлориду германия на уровне 98 %.

**Активность и коэффициенты активности растворяющейся фазы
гетерогенного сплава в условиях локальной вольтамперометрии**

Кашкаров Б.И.¹, Мощенская Е.Ю.², Рублинецкая Ю.В.², Слепушкин В.В.²

¹Экспертно-исследовательское отделение №1 (ЭКС региональный филиал
ЦЭКТУ г. Нижний Новгород), Самара

²Самарский государственный технический университет, Самара,
E-mail: physchem@samgtu.ru; lmos@rambler.ru

В развитие предыдущих исследований процесса анодного растворения гетерогенных сплавов в условиях локальной вольтамперометрии (ЛВА) [1], представлены новые выражения для коэффициентов активности растворяющейся фазы и градуировочных характеристик $i=f(C)$.

Нами предложено для коэффициента активности следующее выражение:

$$f_A = \frac{C_A + C_B \cdot \frac{M_A}{M_B}}{C_A + C_B \cdot (a' \cdot C + b')} \quad (1),$$

где M_A , M_B – молекулярные массы компонентов, г/моль; $a' = a \cdot \frac{\gamma_A}{\gamma_B}$; $b' = b \cdot \frac{\gamma_A}{\gamma_B}$.

Если проанализировать уравнение (1), то при $C_A \rightarrow 100$, $f_A \rightarrow 1$, а при $C_A \rightarrow 0$, $f_A \rightarrow f_{0,A} = \frac{1}{b'} \cdot \frac{M_A}{M_B}$, то есть к постоянной величине – коэффициенту активности компонента при бесконечно малой концентрации ($f_{0,A}$),

$$b = \frac{1}{f_{0,A}} \cdot \frac{\gamma_B}{\gamma_A} \cdot \frac{M_A}{M_B}.$$

Зная коэффициенты активности можно рассчитать активность (a_{ϕ_i}) растворяющейся фазы:

$$a_{\phi_i} = N_{\phi_i} \cdot f_{\phi_i} \quad (2)$$

Предложены новые уравнения градуировочной кривой в локальной вольтамперометрии гетерогенных сплавов. Для двухкомпонентной системы А-В:

$$i_A = I_A^{\max} \cdot a_A \text{ и } i_B = I_B^{\max} \cdot a_B \quad (3).$$

$$i_A = \frac{I_A^{\max}}{1 + \frac{C_B}{C_A} \cdot \frac{1}{f_{0,A}} \cdot \frac{M_A}{M_B} \cdot (1 \pm \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \cdot C_A)} \quad (4)$$

Список литературы

[1] Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В. Локальный электрохимический анализ. М.: Физматлит. 2010. 312 с.

Новый метод определения объема активации и объема реакции для малополярных процессов

Корнилов Д.А., Киселев В.Д.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань

E-mail: Dima_himik2@mail.ru

Нами обнаружена надежная зависимость ($R^2=0.99$, $n=32$) между касательным модулем логарифма константы скорости при давлении $P=1$ бар и секущим модулем логарифма отношения констант скоростей при давлении $P=1000$ бар, которая позволяет предсказывать значение объема активации при давлении P . Для этого достаточно определить значения лишь двух констант скоростей или констант равновесия при давлениях $P=1$ бар и $P=1000$ бар.

Так как реагенты, активированный комплекс и продукты сжимаются под давлением неодинаково, то значения объема активации и объема реакции зависят от давления. Обычно, для механистического рассмотрения реакции необходимо знать значения объема активации и объема реакции при атмосферном давлении. Для таких анализов необходимо получить достаточно много кинетических данных в широком интервале давлений (обычно до 2-3 кбар) для надежного описания кривой $\ln(k)$ от P . Так как значение производной $\partial \ln(k)/\partial P$ при атмосферном давлении очень чувствительно к точности экспериментальных кинетических данных, то ошибка в значении объема активации может быть довольно большой по сравнению с ошибкой в значении секущей $(\ln(k_{P=1000}) - \ln(k_{P=1}))/1000$.

Объем активации (объем реакции) определяется из зависимости $\ln(k_P/k_{P=1})$ от P , которая прекрасно описывается логарифмическим уравнением (3):

$$\ln(k_P/k_{P=1}) = C \ln((B+P)/B), \quad (3)$$

где C и B – константы.

Объединив данные, полученные по константам скоростей и константам равновесия и обозначив константу скорости k и константу равновесия K через L , получаем уравнение (4), позволяющее предсказывать значение объема активации и объема реакции при нулевом избыточном гидростатическом давлении:

$$\partial P / \partial \ln(L) = (858 \pm 15) / (\ln(L_{P=1000}) - \ln(L_{P=1})). \quad (4)$$

Термодинамические свойства фуллеренола $C_{60}(OH)_{22}$

Корюкина Т.И., Маркин А.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород

E-mail: koryukinatatyana@gmail.com

Открытие фуллеренов C_{60} и C_{70} , обладающих уникальным строением, обусловило целый ряд исследований, связанных с синтезом и изучением их физико-химических свойств и многочисленных функциональных производных.

Производные фуллеренов, содержащие различное число гидроксильных групп, связанных непосредственно с фуллереном, называемые фуллеренолами [1], обладают всеми химическими и биологическими свойствами фуллеренов, но кроме того, значительно лучше растворимы в воде. Это позволяет применять их в медицине, фармакологии, косметологии и прочих областях науки и техники.

Впервые методами прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии в области 6–350 К и дифференциальной сканирующей калориметрии в области 350–670 К измерена температурная зависимость теплоемкости фуллеренола $C_{60}(OH)_{22}$. Выявлено, что в изученной области температур указанный фуллеренол не претерпевает никаких фазовых изменений: его теплоёмкость плавно изменялась с ростом температуры. Установлено, что в интервале 350–570 К происходит кето-енольная изомеризация в фуллереноле. Отсутствие фазовых превращений и наличие кето-енольной изомеризации в изученном фуллереноле было подтверждено данными ЯМР-спектров.

По полученным экспериментальным данным для изученного фуллеренола рассчитаны стандартные термодинамические функции: теплоемкость, энтальпия, энтропия и функция Гиббса для области от $T \rightarrow 0$ до 360 К; а также стандартная энтропия его образования в кристаллическом состоянии при $T = 298.15$ К.

Низкотемпературная теплоемкость ($T < 50$ К) проанализирована на основе теории теплоемкости твердых тел Дебая и мультифрактальной модели. В результате определены значения фрактальной размерности D и характеристической температуры, и как следствие, сделано заключение о топологической структуре фуллеренола.

Также в работе было проведено сравнение термодинамических свойств исходного фуллерита C_{60} и фуллеренола $C_{60}(OH)_{22}$. Термическая устойчивость соединения исследована методом термогравиметрии (TG209F1 Netzsch Gerätebau, Германия).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Задание № 4.127 5.2014/К).

Список литературы

[1] Semenov K.N., Charykov N.A., Keskinov V.N. Fullerenol Synthesis and Identification. Properties of the Fullerenol Water Solutions // J. Chem. Eng. Data 2011, 56, 230–239.

Синтез и стабильность триоксидов тиомочевин в водных растворах

Кузнецова А.А., Сальников Д.С., Макаров С.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

E-mail: AlenaKuznec@yandex.ru

В последние годы существенно возрос интерес к гуанидинам в связи с их широким использованием в супрамолекулярной и биохимии [1,2]. Известно,

что одними из наиболее эффективных гуанидилирующих агентов являются триоксиды тиомочевин [2-4]. Эти соединения являются также перспективными органокатализаторами [2]. Следует отметить, однако, что, в отличие от диоксидов, свойства триоксидов тиомочевин изучены значительно менее подробно. В настоящей работе изучена стабильность триоксидов тио- ($(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_3$) и метилтиомочевин ($\text{NHCH}_3\text{NH}_2\text{CSO}_3$) в водных растворах различной кислотности.

Триоксиды тиомочевин получали по реакции соответствующей тиомочевин с надуксусной кислотой или пероксидом водорода при низких температурах [3,4]. Изменение концентрации триоксидов тио- и метилтиомочевин в растворе контролировалось спектрофотометрическим методом по уменьшению оптической плотности при 202 нм и 216 нм, соответственно. Установлено, что, как и в случае диоксидов тиомочевин, скорость разложения триоксидов тиомочевин возрастает при увеличении pH, причем наибольшие изменения наблюдаются в интервале pH 9.0 – 10.5; в более щелочных средах скорость разложения практически не зависит от pH. Показано, что триоксид метилтиомочевин обладает большей стабильностью, чем триоксид тиомочевин. Определены продукты разложения триоксидов тиомочевин в щелочных растворах и их pK. Предложен механизм процесса разложения триоксидов тиомочевин.

Список литературы

- [1] Сесслер Дж.Л., Гейл Ф.А., Вон-Сеоб Хо, Химия анионных рецепторов: Пер с англ. – М.: УРСС: КРАСАНД, 2011, 456 с.
- [2] Makarov S.V., Horvath A.K., Silaghi-Dumitrescu R., Gao Q., Chem. Eur. J., 2014, V. 20, P. 14164-14176.
- [3] Miller A.E., Bischoff J.J., Pae K. // Chem. Res. Toxicol. 1988. N. 1. P. 169– 174.
- [4] Kim K., Lin Y. T., Mosher H. S. //Tetrahedron Lett. 1988. V. 29. N. 26. P. 3183-3186.

Термодинамические свойства $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$ и $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$

Лякаев Д.В.¹, Маркин А.В.¹, Летянина И.А.², Гущин А.В.¹

¹Нижегородский государственный университет им. Лобачевского,
Нижний Новгород

²Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург

В настоящее время развивается интерес к химии координационных соединений триоргановисмута R_3BiX_2 и триорганосурьмы R_3SbX_2 , где X – кислородсодержащие функциональные группы. Активно ведутся работы по синтезу и изучению физико-химических свойств, а также получению закономерностей их изменений от состава и структуры соединений, что является важной и актуальной задачей.

В данной работе впервые методами адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии изучены температурные зависимости теплоемкости дибензоата трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$ (I) и дибензоата трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$ (II) в интервале 6-490 К. Термическая устойчивость соединений I и II исследована методами термогравиметрии (TG 209 F1 Iris, Netzsch, Geratebau).

В указанной области температур I плавится с разложением. Температура плавления соединения оценена по методике Netzsch Proteus Software; энтальпию и энтропию плавления определить не представлялось возможным. В интервале 417-430 К на кривой зависимости C_p от T для II имеет место экзотермический эффект, невоспроизводимый при повторном нагревании. Он обусловлен разрушением соединения II. Установлено, что в области 6-350 К изученные соединения не претерпевают никаких фазовых превращений.

По данным мультифрактальной обработки низкотемпературной ($T < 50$ К) теплоемкости оценена топологическая структура изученных соединений.

По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции: теплоёмкость $C_p^\circ(T)$, энтальпия $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, энтропия $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ и функция Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ в области от $T \rightarrow 0$ до температуры начала разложения. А также рассчитаны значения стандартных энтропий образования I и II в кристаллическом состоянии при $T = 298.15$ К.

Сопоставлены термодинамические свойства исследованных образцов, изученных ранее аналогов данных соединений и пентафенилсурьмы. В частности, сравнены значения характеристических температур Дебая, фрактальных размерностей, характера изменения C_p с ростом T .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Задание № 4.1275.2014/К) и Российского фонда фундаментальных исследований (№14-03-31038).

Тепловой эффект акрилатной клеевой композиции под действием комплексов амина и триалкилбора

Мялкин И.В., Смирнова Н.Н., Гуленова М.В., Додонов Д.А., Кирьянов К.В.
*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород*

Влияние триалкилборана и аминов на тепловыделения в процессе отверждения акрилатной клеевой композиций экспериментально изучены с помощью ДАК1 -1А микрокалориметр типа Кальвэ. Оптимальное соотношение компонентов акрилатной композиции состоит из метилметакрилата (36 мас.%), бутилакрилата (24,5 мас.%), гидрохинона (1,5 мас.%), акриловой кислоты (6 мас.%) и ПММА (29 мас. %, Dacryl 90). В качестве отвердителя композиции

использовали комплексы триалкилбора с аминами – ГДМА и МОПА с концентрацией 3-5 масс %. Этот рецепт применим для склеивания термопластиков с низкой поверхностной энергией, таких как: полиэтилен (РЕ), ПВХ, ПТФЭ-4. Мы провели упрочнения реакцию на 298,15 К и давление 101325 кПа в сухой атмосфере аргона. Было установлено, что в случае указанных систем термо-кинетических кривых процесса твердения зависят только от типа введенного амина и имеют два поля тепловыделения. В первом поле мы наблюдали резкое увеличение тепловой мощности. Последующее увеличение и снижение тепловыделения было связано с классической полимеризации акриловых мономеров. Оптимальное иницирующей системы $\text{Et}_3\text{B}-\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ имеет отношение В: N равно 1: 1,5.

Термодинамические свойства карбосилановых дендримеров третьей и шестой генерации с концевыми фенилэтильными группами

Рыбакова Ю.А., Сологубов С.С., Маркин А.В., Смирнова Н.Н.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород

E-mail: uliarybakova93@gmail.com

Дендримеры – новый класс полимерных объектов, обладающие практически бездефектной архитектурой молекулы и высокой функциональностью, что делает их перспективными для создания новых материалов с практически важными свойствами. Исследуется возможность применения дендримеров в катализе, биомедицине и электронике.

Впервые методами адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии изучены температурные зависимости теплоёмкости карбосилановых дендримеров третьей и шестой генерации с концевыми фенилэтильными группами G3(Ph)_{32} и G6(Ph)_{256} в температурной области 6–580 К. Для дендримеров было выделено условное в пределе повторяющееся звено – $(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\{\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_2\text{Ph}\}$, и все термодинамические свойства были рассчитаны на этот условный моль.

Установлено, что температура расстеклования и термодинамические свойства изученных карбосилановых дендримеров не зависят от номера генерации и определяются только природой их внешнего слоя и плотностью упаковок. Температура расстеклования для G3(Ph)_{32} составила 201К, а для G6(Ph)_{256} – 199К соответственно. Расстеклование воспроизводилось каждый раз при охлаждении и последующем нагревании при повторном измерении теплоемкости, при этом характеристики процесса не изменялись.

Сопоставлены термодинамические свойства дендримеров G3(Ph)_{32} и G6(Ph)_{256} . Выявлено интересное термическое поведение дендримера G-6(Ph)_{256} в области высоких температур. При нагревании в интервале 390-480 К

наблюдался «высокотемпературный» релаксационный переход, обозначенный нами как «наноразмерный» эффект, который воспроизводился при последующих охлаждении и нагревании дендримера. У дендримера третьей генерации установлена низкотемпературная аномалия теплоёмкости в интервале 51-77K, также воспроизводимая при повторном нагревании.

Полученные экспериментальные данные были использованы для расчёта стандартных термодинамических функций: теплоёмкости, энтальпии, энтропии, остаточной (нулевой) энтропии и функции Гиббса для области от $T \rightarrow 0$ К до 580 К для различных физических состояний дендримера. Также была оценена стандартная энтропия образования изученных соединений при $T = 298.15$ К.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (код проекта № 4.1275.2014/К) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 15-03-02112).

Исследование микроэмульсионных систем вода/ПАВ/вазелиновое масло с различным соотношением компонентов

Ситдикова К.И., Саутина Н.В., Гарипова Г.Р., Галяметдинов Ю.Г.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань*

E-mail: rina.ka2006@mail.ru

Получение и исследование новых систем для направленной доставки питательных веществ в настоящее время представляет большой интерес в медицине и косметике. В качестве таких систем все чаще применяются микроэмульсии, являющиеся термодинамически устойчивыми системами, обладающими уникальным набором свойств.

Микроэмульсии – это многокомпонентные системы, состоящие, как правило, из водной фазы, масляной фазы, поверхностно-активного вещества (ПАВ) и со-ПАВ. Их преимуществом является возможность поставлять значительно большие объёмы воды и лекарственных средств в кожу, чем другие традиционные виды трансдермального транспорта, такие как лосьоны или кремы, благодаря повышенной солюбилизации капель. Микроэмульсионные препараты широко используются как анестезирующие и антисептические средства. Одной из наиболее часто встречающихся проблем использования микроэмульсий в косметической и фармацевтической промышленности является токсичность соединений, входящих в их состав. В связи с этим в качестве объектов исследования были выбраны биоразлагаемые малотоксичные компоненты, такие как вода, пропиленгликоль, лецитин и вазелиновое масло.

Для получения стабильных микроэмульсий необходимо достичь минимальных значений межфазного натяжения (γ) на границе жидкость/жидкость. В связи с этим, было измерено межфазное натяжение на

границе вода / вазелиновое масло при различном содержании лецитина. Найдена концентрация лецитина, при которой исследуемая система обладает минимальным значением γ . Построены фазовые диаграммы вода: пропиленгликоль/ лецитин/ вазелиновое масло при различных соотношениях вода: пропиленгликоль и лецитин: пропиленгликоль [1]. Определены области существования микроэмульсии и лиотропной жидкокристаллической фазы, обнаруженной в работе. Данные результаты будут полезны при разработке систем для трансдермальной доставки биологически активных веществ.

Работа поддержана грантом Минобразования № 4.323.2014 К.

Список литературы

[1] Саутина Н.В., Ситдикова К.И., Галяметдинов Ю.Г. // Вестник КГТУ. 2014. № 17. С. 23-26.

Термодинамические свойства титанатов NaGdTiO_4 и $\text{Na}_2\text{Gd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

Уланова Ю.Д., Маркин А.В., Самосудова Я.С.

*Нижегородский государственный университет им.Н.И.Лобачевского,
Ниžний Новгород*

В настоящее время титанаты редкоземельных и щелочных металлов перовскитоподобной структуры мало изучены. Указанные соединения являются функциональными неорганическими материалами с ценными практическими свойствами. Термодинамические характеристики для ряда титанатов необходимы как данные фундаментального характера, а также для изучения практически важных зависимостей «свойство – состав» и для оценки реакционной способности соединений в различных процессах.

В данной работе впервые методами высокоточной адиабатической вакуумной калориметрии в области 5 – 340 К и дифференциальной сканирующей калориметрии в области 320 – 630 К изучены температурные зависимости теплоемкостей кристаллических титанатов NaGdTiO_4 и $\text{Na}_2\text{Gd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. 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 ($T \leq 15$ К) температур. Теплоемкость обоих соединений в области $T \leq 20$ К не подчиняется предельному закону кубов Дебая.

По полученным экспериментальным данным для кристаллических титанатов NaGdTiO_4 и $\text{Na}_2\text{Gd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ были рассчитаны стандартные термодинамические функции: теплоемкость $C_p^0(T)$, энтальпия $H^0(T) - H^0(8)$, энтропия $S^0(T) - S^0(8)$ и энергия Гиббса $G^0(T) - G^0(8)$ для интервала температур 5 – 630 К.

Низкотемпературная теплоемкость (20 – 50 К) была обработана на основе мультифрактальной модели. В результате были определены значения

фрактальной размерности D и характеристической температуры $\Theta_{\max}$ для двух изученных титанатов. Значение D для них равно 2.8, что указывает на слоисто-пространственную топологию их структур. Полученные заключения хорошо согласуются со структурными характеристиками данных соединений. Схожесть типа структуры двух исследованных титанатов отражается и на одинаковом характере изменения теплоемкости с ростом температуры во всем изученном диапазоне. При $T \leq 12$ К молярные теплоемкости NaGdTiO_4 и $\text{Na}_2\text{Gd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ совпадают в пределах экспериментальной погрешности измерений C_p^0 , что обусловлено основным вкладом в общую теплоемкость системы в этой области магнитной составляющей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 14-33-50676).

Взаимодействие кобаламина (II) и нитроксилкобаламина с хлоритом

Шпагилев Н.И., Деревеньков И.А., Макаров С.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

Кобаламины (Cbls, витамин B_{12}) являются важнейшими биоконplexами кобальта [1]. Один из кобаламинов - нитроксилкобаламин (NOCbl) в качестве одного из лигандов содержит группу NO^- . Этот комплекс образуется при взаимодействии восстановленной формы аквакобаламина (Cbl(II) или B_{12r}) с оксидом азота (II) [2]. В настоящей работе спектрофотометрическим методом изучена кинетика реакций кобаламина (II) и нитроксилкобаламина с одним из оксианионов хлора - хлоритом ClO_2^- в водных растворах. Выбор хлорита обусловлен практической важностью этого оксианиона, являющегося, в частности, предшественником диоксида хлора ClO_2 [3].

Изучено влияние на скорость реакций концентраций реагентов, pH, температуры, добавок хлорида, определены стехиометрия и состав конечных продуктов. Показано, что в реакции с кобаламином (II) участвуют как хлорит-анион, так и его протонированная форма HClO_2 . Доказан автокаталитический характер окисления NOCbl, в котором активными формами окислителей являются $\text{ClO}_2^-/\text{HClO}_2$, а также образующийся гипохлорит и его протонированная форма (ClO^-/HClO). Предложены схемы механизмов реакций.

Список литературы

- [1] Brown K.L. // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 2075.
- [2] Wolak M., Zahl A., Schnepf T., Stochel G., van Eldik R. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 9780.
- [3] Hicks S.D., Kim D., Xiong S., Medvedev G.A., Caruthers J., Hong S., Nam W., Abu-Omar M.M. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 3680.

СЕКЦИЯ 6

Прикладные исследования и материалы

Нерастворимые алюмосиликаты как стабилизаторы пероксида водорода

Абрамова Н.С., Владимирцева Е.Л.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

E-mail: vladimirtseva@rambler.ru

Пероксид водорода широко применяется в процессах текстильной химии в качестве окислителя и отбеливающего агента. Это доступный, дешевый и нетоксичный препарат, но имеет основной недостаток – неустойчивость, что вызывает необходимость стабилизации отбеливающих растворов [1]. Чаще всего в качестве стабилизатора используется силикат натрия. Однако данный стабилизатор, кроме положительных свойств имеет существенные недостатки: склонность к образованию на оборудовании и текстильных материалах твердых полимерных осадков и низкую стабилизирующую эффективность в условиях высокотемпературного отбеливания [2]. Поэтому поиск новых систем для стабилизации пероксида водорода является актуальным.

В работе проведена оценка эффективности использования нерастворимых алюмосиликатов (природных глинистых минералов и фторированного алюмосиликата) в качестве стабилизаторов перекисных растворов.

В ходе эксперимента были приготовлены водные дисперсии алюмосиликатов, в которые вводили пероксид водорода (20 г/л). Дисперсии помещали в термостат (water shaker type 357), в котором выдерживали при постоянном встряхивании в течение 120 мин. при температурах 20-90 °С. Изменение содержания пероксида водорода контролировалось параллельно газометрическим и иодометрическим методами анализа.

В ходе эксперимента было отмечено, что введение пероксида водорода в дисперсию глин, содержащих от 3 до 12 вес.% примесей солей и окислов железа вызывает вспенивание с энергичным выделением пузырьков газа. При этом пероксид за короткое время полностью разлагается. Напротив, в присутствии светлых минералов в составе которых имеется большое количество примесей солей кальция и магния, пероксид достаточно стабилен даже при высоких температурах.

Дальнейшие исследования будут направлены на разработку на основе природных алюмосиликатов композиционных препаратов, позволяющих направленно изменять скорость и степень разложения пероксида.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием при финансировании Минобрнауки РФ

Список литературы

[1] Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов. В 3-х томах, Т.1 - Москва, 2000-2004. - 1254 с.

[2] Кричевский Г.Е., Никитков. В.А. Теория и практика подготовки текстильных материалов.– М.: Легпромбытиздат, 1989. -208 с.

**Технология создания аппликационных текстильных материалов
медицинского назначения**

Зайцева А.О., Прохорова А.А., Соловьева Е.Л.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново*

E-mail: asya4536@bk.ru

При существующих темпах адаптации микробов к антибиотикам и антисептикам, самые современные лекарства могут утратить свою эффективность в течение ближайших 20 лет. Создание ранозаживляющих средств нового поколения связано с ожидаемым дополнительным лечебным эффектом. Кроме того, существует потребность в ранозаживляющих материалах, представленных в разных медицинских формах (суспензия, аэрозоль для бустилологии, оториноларингологии; гель для стоматологии, повязки, салфетки для хирургии и пр.).

Цель исследования заключалась в изучении влияния состава полимерной композиции на скорость массопереноса антибактериальных препаратов во внешние среды.

В работе использованы природные полиэлектролиты (альгинат натрия и КМЦ), модельные красители (бриллиантовый зелёный, метиленовый синий), которые применяются как антисептики, а также лекарственные препараты – гуаназол, обладающий гемостатическим эффектом, 3,5 – диамино – 1,2,4 – тиadiaзол, синтезированный в лаборатории ТТОС и обладающий антиоксидантными свойствами, метронидазол – антибактериальный препарат для лечения инфекций, натуральное природное вещество прополис, а также антибиотик рифампицин, оказывающий бактерицидное действие, и фурациллин противомикробный препарат антисептического действия.

Изучена кинетика набухания и растворения полимерных плёнок. Установлено, что введение в плёнку, полученную из альгината натрия, желатина приводит к увеличению степени набухания. Чем выше степень набухания, тем быстрее высвобождается лекарственный препарат, распределённый в плёнке полимера – загустителя. Степень набухания смесовых плёнок альгината натрия и КМЦ в растворителе (хлориде натрия) значительно меньше, по сравнению с плёнками, в состав которых входит желатин.

На основании экспериментальных исследований выбраны наиболее оптимальные соотношения полимеров в качестве основы лечебной композиции. Разработанная печатная композиция обеспечивает пролонгированное выделение функциональных веществ с необходимой скоростью.

Новые медьсодержащие карбоцепные полимеры как потенциальные эмиттеры для OLED-устройств

Ильичева А.И.

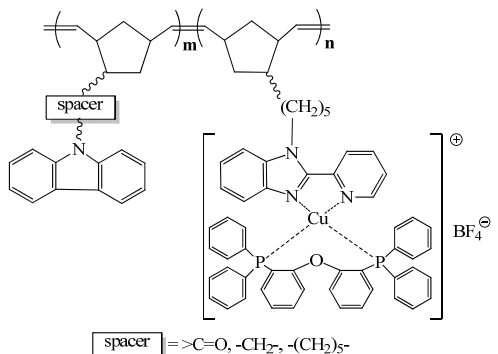
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева

Российской академии наук, Нижний Новгород

E-mail: ailicheva@iomc.ras.ru

Металлсодержащие полимеры, обладающие люминесцентными свойствами, являются перспективными эмиссионными материалами для создания полноцветных дисплеев и осветительных приборов большой площади на основе органических светодиодов (OLED - Organic Light-Emitting Diode).

Методом метатезисной полимеризации с участием комплекса меди(I) с норборнензамещенным 1-Н-2-пиридилилбензимидазольным лигандом и карбазолсодержащих норборненовых мономеров синтезированы новые люминесцентные полимеры:



Все полимерные продукты охарактеризованы методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, С,Н-анализа, ГПХ, ТГА, изучены их фотолюминесцентные свойства. На основе полученных полимеров изготовлены OLED-устройства: ИТО/Cu-полимер/BATH/AlQ₃/Yb (ИТО = оксид индия-олова, BATH = 4,7-дифенил-1,10-фенантролин, AlQ₃ = трис(8-оксихинолинат) алюминия). Наилучшие харак-

теристики продемонстрировало устройство на основе сополимера, содержащего карбазольные группы, связанные с основной полимерной цепью посредством углеводородного мостика -(CH₂)₅- (соотношение карбазол- и медьсодержащих звеньев m:n составляло 1:1). Данное устройство показало яркость 37.5 кд/м² при 24.5 В.

Регулирование свойств бетона с помощью суперпластификаторов

Виноградова Л.А., Катаргина В.К., Соколов А.Д.

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново

E-mail: lavinogradova@ya.ru.

В отличие от бетона прошлого века почти обязательным для современного бетона является введение добавок различного спектра действия. В основном

широкое применение в производстве бетона и изделий на его основе находят суперпластификаторы, которые относятся к комплексным модификаторам с пластифицирующим действием.

Ранее [1] было установлено, что введение в бетонную смесь суперпластификатора «ПОЛИПЛАСТ СП-3», производитель ОАО «Полипласт», в оптимальном количестве позволяет регулировать строительно-технические свойства в разных направлениях. При оптимальной концентрации добавки (0,5 %) наблюдается прирост прочности образцов на 22 %.

В настоящей работе представлены результаты сравнительного изучения поведения бетонных композиций, включающих суперпластификаторы «ПОЛИПЛАСТ СП-3» и «ПОЛИПЛАСТ СП-2ВУ» с водоудерживающим эффектом. Количественным показателем были выбраны сроки схватывания цементного теста и прочностные характеристики бетона при нормальных условиях и тепловлажностной обработки образцов.

Добавка СП-3 в основном способствует ускорению процесса схватывания вяжущей системы, тогда как введение регулятора СП-2ВУ приводит к существенному замедлению схватывания цементной смеси. По-видимому, определяющим фактором является водоудерживающий эффект СП-2ВУ.

При изучении влияния введения добавок СП-3 и СП-2ВУ в бетонную смесь на прочностные характеристики было выявлено максимальное повышение прочности образцов при оптимальной концентрации модификаторов по сравнению с обычным бетоном.

При модифицировании бетона добавкой СП-2ВУ прирост прочности образцов составляет 30 %. Такая повышенная прочность цементного камня объясняется формированием более упорядоченной и стабильной структурой при введении данного регулятора, что подтверждается ИК-спектрами добавки в составе затвердевшего цементного раствора [2].

Список литературы

- [1] Виноградова Л.А., Русакова Ю.П., Косенко Н.Ф. // Сб. науч. тр. Межд. науч.-практ. конф. "Соврем. направления теорет. и прикладных исследований-2013", Одесса, 2013, Т.43, С. 21-23.
- [2] Виноградова Л.А., Косенко Н.Ф., Русакова Ю.П. // Сб. науч. тр. Межд. науч.-практ. конф. "Соврем. направления теорет. и прикладных исследований-2014", Одесса, 2014, Т.19, С. 40-42.

Способы восстановления функциональных свойств фоторезиста

Лебедев В.И., Котомина В.Е.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород

E-mail: 13virus@inbox.ru

Актуальной задачей микроэлектронного материаловедения является увеличение срока службы фоторезистных материалов. Ранее было показано, что с течением времени происходит окисление полимерной основы фоторезиста, что

приводит к ухудшению его функциональных характеристик. Существует несколько способов устранения влияния окисления: можно вводить ингибитор окисления непосредственно в состав фоторезиста или возможно восстановление функциональных свойств, например за счёт введения различных добавок.

Нами установлено, что в основе получения фоторезистной маски в позитивных фоторезистах на основе новолачных смол лежит избирательное изменение растворимости полимерного слоя в присутствии веществ образующих с новолачными смолами межмолекулярные водородные связи, на основе изучения характеристик фоторезистов, а также изменений в ИК-спектрах фенолформальдегидных смол. Возможно функциональное восстановление свойств фоторезиста за счёт дополнительного межмолекулярного сшивания макромолекул посредством добавления веществ образующих прочные водородные связи с гидроксильными группами полимеров [1].

В качестве функциональных свойств выступают неровность края фоторезистной маски и контрастность. В качестве добавок использованы производные мочевины. Получен уход размеров фоторезистного изображения от изначального фотошаблона 80% без добавок (рис.1) и 5% с добавкой (рис.2).

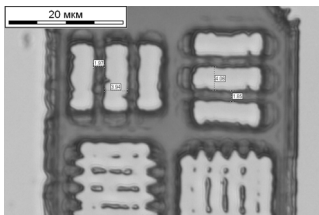


Рис. 1. Фоторезистная маска без добавки.

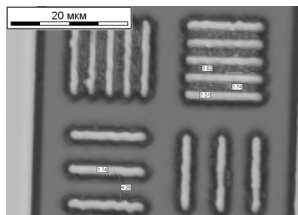


Рис. 2. Фоторезистная маска с добавкой.

Список литературы

[1] В.И. Лебедев, В.Е. Котомина, С.В. Зеленцов, Е.С. Леонов, К.В. Сидоренко// Вестник Нижег. университета им. Н.И. Лобачевского, 2014, № 4 (1), с. 178-182.0.

Экспериментальное исследование безкаталитической и каталитической реакции трансэтерификации в сверхкритических флюидных условиях на проточной установке

Мазанов С.В., Усманов Р.А., Гумеров Ф.М.
ФГБОУ ВПО «Казанский Национальный Исследовательский
Технологический Университет», Казань
E-mail: serg989@yandex.ru

Проведено экспериментальное исследование получения биодизельного топлива путем реакции трансэтерификации рапсового масла в среде этанола в сверхкритических флюидных условиях при ультразвуковом воздействии на реагирующую среду при молярных соотношениях «этиловый спирт – рапсовое

масло» 6:1 – 18:1 в диапазоне температур 593 – 653 К, давлении 30 МПа на установке проточного типа. Для снижения параметров состояния и ускорения реакции экспериментально реализована каталитическая реакция трансэтерификации с применением гетерогенных катализаторов, осуществленной при тех же режимных параметрах, что и в безкаталитическом методе. В качестве гетерогенных катализаторов использовались оксиды металлов (Al_2O_3 , $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) в гранулированной форме. Для приготовления катализаторов применяли метод пропитки носителя (Al_2O_3) погружением в концентрированный водный раствор азотнокислой соли соответствующего металла с последующим выпариванием и прокаливанием [1]. Определены оптимальные условия проведения реакции и молярные соотношения исходных реагентов, также подобран наиболее эффективный катализатор [2] (рис. 1).

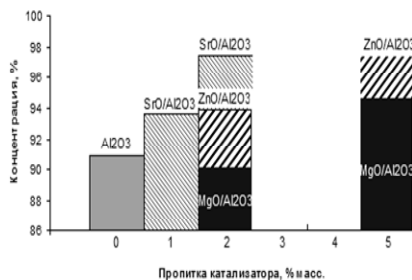


Рис. 1. Концентрация ЭЭЖК в продукте реакции при использовании различных катализаторов. $T=623$ К, $P=30$ МПа. Молярное соотношение 12:1

Список литературы

- [1] Мазанов С.В., Габитова А.Р., Габитов Р.Р., Усманов Р.А. // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 20. С. 155-156.
 [2] Мазанов С.В., Усманов Р.А., Гумеров Ф.М., Каралин Э.А., Васильев В.А., Мусин Р.З. // Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. 2014. №5(10). С. 14-24.

Разрядные характеристики оксидно-никелевого электрода на высокопористых полимерных основах

Мюнци А.А., Кузякин Н.О., Гунько Ю.Л.

*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е.Алексеева,
 Нижний Новгород*

Щелочные никель-кадмиевые аккумуляторы широко применяются в системах автономного энергообеспечения, на железнодорожном транспорте, в электромонтажном инструменте, в системах сигнализации и т.д. Это связано с их хорошей работоспособность при низких температурах (-30°C) и высоких разрядных

токах, большим сроком службы (более 1000 циклов), умеренной стоимостью. С целью увеличения удельных характеристик никель-кадмиевых аккумуляторов в последнее время ведется работа по изготовлению положительных электродов на высокопористых металлизированных полимерных основах. Разработанная нами технология получения оксидно-никелевых электродов включает в себя нанесение первичного электропроводного слоя меди на полимерную основу с последующим гальваническим никелированием. Активное вещество в виде $\text{Ni}(\text{OH})_2$ вносилось путем последовательной пропитки металлизированной основы в растворах насыщенного сульфата никеля и гидроксида калия.

Данные по циклированию макетов никель-кадмиевых аккумуляторов с положительными электродами, изготовленными по предложенной технологии, приведены на рисунке 1. Аккумуляторы сохраняли стабильную емкость при циклировании. При увеличении разрядного тока в 10 раз потеря емкости аккумуляторов составляет 35% (рисунок 2).

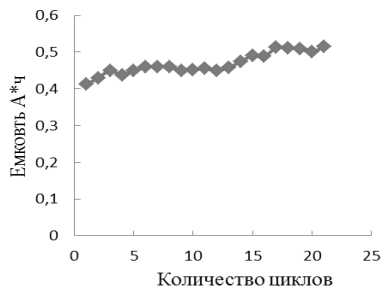


Рис. 1. Изменение емкости аккумуляторов в процессе циклирования. Разряд проводился током 0.2С.

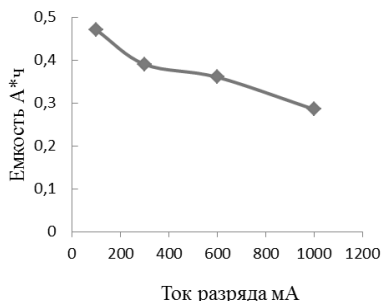


Рис. 2. Зависимость отдаваемой емкости от разрядного тока.

Синтез наночастиц серебра в водных растворах полиэлектролитов

Одинцова Л.С., Малышева К.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
E-mail: milafck@gmail.com

Синтез и изучение свойств наночастиц представляют сегодня перспективное направление в химической науке. Интерес к таким исследованиям обусловлен тем, что металлы в наноразмерном состоянии проявляют необычные свойства, что открывает новые возможности для их практического применения.

Цель настоящего исследования состояла в создании эффективной системы восстановитель-стабилизатор, которая позволяла бы получать стабильные коллоидные растворы наночастиц серебра в практически значимых количествах.

Установлено, что применение в качестве восстановителя глюкозы позволяет получать довольно устойчивые коллоидные растворы желтого цвета, содержащие наночастицы серебра сферической формы. Данный факт подтверждается наличием в оптических спектрах максимума поглощения при $\lambda = 410 - 420$ нм. Оптимизирована концентрация глюкозы с целью получения максимально возможной степени восстановления серебра.

Обоснован выбор анионактивного стабилизатора наночастиц серебра в системе. В качестве стабилизаторов были опробованы синтетические полиэлектролиты различной природы : акремон В-1, полидон А, акремон Д-1, акремон Д-13, акремон LK-2. Методом спектрофотометрического анализа выявлено, что акремон LK-2 проявляет высокие стабилизирующие свойства и позволяет наиболее полно провести восстановление нитрата серебра. Отобраны эффективные полимеры и добавки вспомогательных веществ и оптимизированы концентрационные и температурно-временные параметры процесса образования наночастиц металла в растворе. Оптимизированы концентрационные параметры системы восстановитель-стабилизатор.

Проведен анализ спектров фотонной корреляционной спектроскопии, характеризующих размеры образующихся частиц в системе Ag – полиэлектролит. В соответствии с полученными данными, наиболее мелкие частицы (1-4, 30 нм), синтезированы при использовании в качестве стабилизатора акремона LK-2. Они имеют чрезвычайно большую удельную площадь поверхности, что увеличивает область контакта серебра с бактериями или вирусами, значительно улучшая его бактерицидные действия.

Методом «дисков» оценена антибактериальная активность синтезированных наночастиц серебра. Разработанный состав показал высокую бактерицидную активность по отношению *Staphylococcus aureus* и *Staphylococcus saprophyticus*. Серебряная пропитка текстильных материалов препятствует развитию грибковых и гнойничковых заболеваний кожи.

Разработка новой технологии импортозамещающего гиперпластификатора для бетонов, применяемых в технологиях ускоренного строительства

Орехов Д.В.

*Дзержинский политехнический институт НГТУ им. Р.Е. Алексеева, Дзержинск
E-mail: mitriy07@mail.ru*

В настоящее время перед строительной отраслью остро стоит проблема обеспечения высоких функциональных свойств строительных материалов при условии минимизации материальных, энергетических и трудовых затрат. Повсеместно основными конструкционными материалами в строительстве остаются бетон и железобетон, но требования к ним постоянно повышаются. Совершенствование технологии изготовления бетона и железобетона на

современном этапе не представляется возможным без применения химических добавок. Вводимые в состав бетона добавки существенно изменяют свойства бетонной смеси, снижают ее способность к расслаиванию, обеспечивают необходимую скорость загустевания и т.д.

В последние годы в строительной практике при изготовлении бетонов все большее применение находят высокоэффективные поликарбоксилатные пластификаторы, во многих зарубежных странах их называют гиперпластификаторами. Основными достоинствами таких добавок являются: высокий редуцирующий эффект, способность проявлять требуемые пластифицирующие свойства при низких и сверхнизких водоцементных соотношениях, гораздо меньшие по сравнению с традиционными пластификаторами рабочие дозировки (~0,2 % от массы цемента). В России в настоящее время поликарбоксилатные пластификаторы не выпускаются.

Активными компонентами большинства пластификаторов являются сополимеры метакриловой (МАК) или акриловой кислоты (АК) с метоксиполиэтиленгликольметакрилатами (МПЭГМА). Одним из новых направлений дальнейшего совершенствования гиперпластификаторов является введение в их состав дополнительных сульфосодержащих, азотсодержащих и других звеньев. Изменяя строение мономеров и их соотношение можно в широких пределах регулировать ионный заряд в макромолекуле, количество сшивок, молекулярную массу, количество и длину боковых оксиэтильных цепей. Это позволяет создавать сополимеры с заданными свойствами в зависимости от предполагаемой области применения пластификаторов

В данной работе было исследовано влияние звеньев металилсульфоната натрия (МАСН) и аллилсульфоната натрия (АСН) на пластифицирующую способность сополимеров АК (или МАК) и МПЭГМА. Было изучено влияние соотношения сомономеров и характеристической вязкости полимеров на эффективность действия синтезированных полимеров в качестве пластификаторов для бетонных смесей. В результате проведенных экспериментов подобрана рецептура синтеза терполимера, обладающего сильным пластифицирующим эффектом и обеспечивающим высокий прирост прочности бетона.

Радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи как эффективный метод контроля скорости, молекулярно-массовых характеристик и микроструктуры полимеров

Полозов Е.Ю., Зайцев С.Д.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород

E-mail: yegor.pozov@mail.ru

Псевдоживая радикальная полимеризация является перспективным и интенсивно развивающимся направлением в синтетической химии полимеров.

Она позволяет осуществлять синтез макромолекул с заданной архитектурой и молекулярно-массовыми характеристиками. Среди методов псевдоживых радикальных процессов радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи, протекающая по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ-полимеризация), имеет ряд несомненных преимуществ, связанных с эффективностью, простотой и универсальностью. Несмотря на перспективность методов псевдоживой радикальной полимеризации, имеются серьезные ограничения: замедление и ингибирование процесса, высокие температуры синтеза. Целью настоящей работы являлась реализация ОПЦ-полимеризации метилметакрилата (ММА), протекающей в сравнительно мягких температурных условиях со скоростью, сопоставимой со скоростью «обычной» радикальной полимеризации, а также разработка эффективного метода получения блок-сополимера ММА со стиролом. Нами был предложен агент ОПЦ-полимеризации, использование которого в радикальной полимеризации приводит к образованию узкодисперсного блочного органического стекла в условиях мягкого температурного режима. Исследования кинетики полимеризации показали, что блочная полимеризация ММА протекает с высокой скоростью без гель-эффекта, тем самым решается актуальная проблема технологии производства органических стекол.

Важной тенденцией современного развития химии и технологии полимерных материалов является поиск возможности получения материалов с новыми свойствами на основе заданного сочетания известных полимеров. Одним из наиболее интересных путей в этом направлении является создание блок-сополимеров, что позволяет существенно расширить возможности модификации свойств сополимеров. С использованием полимерного ОПЦ-агента были получены блок-сополимеры ММА со стиролом. Наличие концевых функциональных групп как в исходном ОПЦ-агенте, так и в блок-сополимере дает возможность синтеза полимеров более сложной архитектуры. Полученные блок-сополимеры могут быть использованы в качестве компатибилизаторов, способствующих достижению совместимости несовместимых полимеров в процессе их эксплуатации и переработки.

Иммобилизация репеллентов на текстильных материалах методом послойной самосборки

Прохорова А.А., Авакова Е.О.

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: avakova_katya@mail.ru

Одним из главных направлений биоцидной защиты человека с помощью специально обработанных текстильных материалов является профилактика инфекционных заболеваний, вызываемых переносчиками, в особенности кровососущими насекомыми, как в быту, так и в профессиональной области.

Представители различных профессий - нефтяники, газовики, лесники, геологи, электротехнический персонал, всех отраслей промышленности - по роду своей деятельности много времени проводят вне города. Это добавляет еще один серьезный риск к гамме имеющихся опасных производственных факторов – риск заражения вирусом клещевого энцефалита и другими заболеваниями.

Цель настоящего исследования состояла в разработке технологии закрепления репеллентного состава на текстильном материале с помощью полиэлектролитов методом послойной сборки – «Layer by Layer».

В качестве базового препарата для проведения репеллентной отделки был выбран альфациперметрин, который представляет собой смесь двух изомеров циперметрина. Он оказывает комплексное воздействие на насекомых: отпугивающее (собственно репеллентное), т.е. препятствующее посадке летающих насекомых и приближению ползающих; дезориентирующее - если насекомое все-таки попало на одежду, то оно под действием препарата начинает терять ориентацию в пространстве и «не понимает», куда нужно вонзить свой кровососущий хоботок и летальное - через 5...10 минут наступает гибель насекомого. В качестве полиэлектролитов использовали анионные акремоны и катионный полидиметилдиаллиламмоний хлорид.

Показана возможность создания репеллентного препарата на основе водных растворов полиэлектролитов. Проведена оптимизация состава репеллентной композиции. Отработана технология иммобилизации препарата на текстильных материалах при помощи полиэлектролитов методом ионного наслаивания.

Методом газовой хроматографии установлено, что образцы, пропитанные репеллентным составом и обработанные послойно разноименнозаряженными полиэлектролитами, обладают эффектом пролонгированного действия. Установлено, что оптимальные результаты репеллентной отделки достигаются при нанесении двойного слоя разноименнозаряженных полиэлектролитов. Показано, что после 5 стирок количество альфациперметрина на ткани остается неизменным.

Механохимический синтез активного компонента железомолибденового катализатора

Румянцев Р.Н., Жуков А.Б., Ильин А.А., Ильин А.П.

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: rrn@isuct.ru

Для окисления метанола в формальдегид используются два вида катализаторов: оксидные и металлические. В качестве металлического катализатора используется серебро, нанесенное на носитель, чаще всего на пемзу. Недостатками этих катализаторов является высокая температура процесса, высокие расходные коэффициенты по сырью, наличие в метаноле примесей муравьиной кислоты и метанола. В настоящее время на смену серебряным катализаторам приходят

железооксидные, активным компонентом которых является молибдат железа $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Они позволяют проводить процесс синтеза формальдегида при более низких температурах и получать формальдегид с минимальным количеством примесей [1,2]. Основным методом получения молибдата железа является способ осаждения из растворов нитрата железа и молибдата аммония [3]. Этот метод обладает рядом недостатков, основным из которых является наличие сточных вод. Из литературы известно, что для синтеза многих неорганических соединений, в том числе молибдатов металлов, используется метод механохимического синтеза, который позволяет исключить недостатки метода осаждения [4,5]. Целью работы является исследование процессов протекающих при механохимическом синтезе молибдата железа. Синтез $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ проводился в лабораторной ролико-кольцевой вибрационной мельнице. Исходным сырьем являлись гетит (FeOOH) и гептамолибдат аммония $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$. Установлено, что в процессе совместной механической активации исходных компонентов происходит частичное разложение гептамолибдата аммония и аморфизация FeOOH при этом происходит уменьшение размера кристаллитов и увеличение величины микродеформаций. Методом синхронного термического анализа установлено, что формирование фазы молибдата железа происходит на стадии термической обработки в интервале температур 500-600°C.

Работа выполнена при поддержке ФСР грант «Умник-2014» (договор №2887ГУ1/2014)

Список литературы

- [1] Огородников С.К. Формальдегид. - Л.: Химия, 1984. - 280 с.
- [2] Накрохин Б.Г., Накрохин В.Б. Технология производства формалина из метанола. - Новосибирск: 1995. - 444 с.
- [3] Колесников И.М. Катализ и производство катализаторов. - М.: "Техника", 2004. - 400 с.
- [4] Румянцев Р.Н., Ильин А.П., Ильин А.А., Жуков А.Б. // Изв. ВУЗов. Хим. и хим. технол. 2012. Т. – 55. Вып. 7. С.54-57.
- [5] Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Дубова И.А., Ильин А.П. // Изв. ВУЗов. Хим. и хим. технол. 2012. Т. 55. Вып.10. С.75-77.

Повышение активности и селективности катализаторов низкотемпературной конверсии оксида углерода в производстве аммиака

Бабайкин Д.В., Ильин А.А., Смирнов Н.Н., Румянцев Р.Н., Ильин А.П.
Ивановский государственный химико-технологический университет
E-mail: rrn@isuct.ru

Совершенствование существующих технологий получения катализаторов связано с разработкой новых нетрадиционных методов приготовления, а также поиском доступных и дешевых источников сырья. Известно, что метод

механохимического синтеза позволяет сократить стадийность производств катализаторов и повысить их экологичность.

Практика эксплуатации крупнотоннажных агрегатов производства аммиака показала, что в процессе эксплуатации активность используемых катализаторов постоянно снижается. Особенно это имеет место в процессе конверсии монооксида углерода, которая проводится в две стадии: среднетемпературная и низкотемпературная. На первой стадии данного процесса используются железохромовые катализаторы, а на второй – медь-цинковые. Среднетемпературные катализаторы работают достаточно стабильно. Активность же низкотемпературных катализаторов с увеличением срока эксплуатации заметно уменьшается. В результате этого остаточная концентрация монооксида углерода увеличивается с 0,2 до 0,5 – 0,6%. В качестве побочных соединений на низкотемпературном катализаторе, в основном, образуется аммиак и метанол, которые при охлаждении переходят в конденсат. При этом содержание аммиака в конденсате может достигать 62%, а в газовой фазе 71% от общего количества примесей. Количество же метанола составляет соответственно 37 и 36%. В качестве нежелательных примесей также образуются амины и формиаты, на долю которых приходится 0,5 – 1,5%.

В работе синтез катализатора проводили в вибрационной мельнице путем совместной механической активации CuO, ZnO с введением γ -Al₂O₃, добавок карбонатов щелочных металлов (K, Rb, Cs) и последующей термической обработкой системы. Готовые катализаторы имели следующий состав: CuO - 40,5; ZnO - 40,5; Al₂O₃ - 16; K₂O – 3; CuO - 40,5; ZnO - 40,5; Al₂O₃ - 16; Rb₂O – 3; CuO - 40,5; ZnO - 40,5; Al₂O₃ - 16; Cs₂O – 3. Установлено, что введение в состав катализатора добавок щелочных металлов существенно не влияет на его активность, однако позволяет в 10 раз снизить содержание органических примесей в конденсате. Таким образом, можно рекомендовать к использованию в процессе конверсии катализаторы, содержащие добавки щелочных металлов. Работа выполнена в рамках программы Государственного задания Минобрнауки РФ.

Изучение структурообразования в металлонаполненных композиционных материалах при ударно-волновой обработке

Савин Д.В., Казуров А.В., Адаменко Н.А.

Волгоградский государственный технический университет,

E-mail: mvpol@vstu.ru

Получение дисперсных композиционных материалов (КМ) на основе фторопласта-4 (Ф-4) позволяет получить новый комплекс свойств (высоких прочности и твердости, износостойкости, тепло- и электропроводности) с сохранением его уникальных свойств (низкого коэффициента трения и высокой химической стойкости). Ударно-волновая обработка (УВО) порошковых смесей

является перспективным способом получения КМ, обеспечивающая одновременно формование, дробление, расплавление и термодинамическую активацию компонентов КМ. Целью работы являлось изучение условий формирования структуры при УВО в КМ на основе Ф-4, наполненных более 50 % об. Al, Cu, Ni, бронзой.

Установлено, что при оптимальных параметрах УВО (давлении в ударном фронте $P = 0,4-0,8$ ГПа) формируется структура предельного уплотнения, характеризующаяся интенсивной пластической деформацией частиц металла с их сваркой и образованием непрерывной армирующей фазы – каркаса с реализацией повышенного адгезионного взаимодействия между компонентами.

При критических параметрах УВО (P более 0,8 ГПа) наблюдается скачкообразное изменение структуры в центре прессовки, сопровождающееся появлением на-оразмерных включений, что является результатом активного измельчения и турбулентного перемешивания компонентов композита. Для реализации критических параметров УВО использовали два подхода. Первый подход (режим I) основан на УВО металлополимерной порошковой смеси с пониженной пористостью (20 – 30 %) критическими ударными давлениями ($P = 1,0 - 2,5$ ГПа). Второй подход (режим II) основан на приложении критических энергий к композитной системе за счет высокой пористости порошковой смеси (40 – 70 %) и пониженной мощности взрывчатого вещества с реализацией ударных давлений $P = 0,8 - 1,0$ ГПа.

Установлено, что наноструктурирование в КМ сопровождается интенсивным повышением микротвердости (например, до 0,5-0,7 ГПа при наполнении Al). Интенсивное повышение твердости материала в микрообъемах свидетельствует о формировании новой структуры на основе наноразмерных составляющих. Вариация твердости в широких пределах связана с неоднозначностью влияния ударных давлений и энергий на структуру КМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-03-31315.

Сравнительная оценка качества нативного коллагена для косметических целей, выделенного из сырья различного происхождения

Таранкова О.А., Гераськина Е.В., Валетова Н.Б., Лузин И.А., Кузнецова Ю.Л.
*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород
E-mail: olyatarankova@mail.ru*

Нативный коллаген – уникальный по структуре и свойствам фибриллярный белок, который находит широкое применение в косметологии. Он образует воздухопроницаемую, влагоудерживающую пленку на поверхности кожи, обладающую пластифицирующими свойствами, способен пролонгировать действие других активных компонентов косметического препарата. Коллаген-содержащие косметические средства безвредны, хорошо воспринимаются кожей,

оказывают выраженное увлажняющее и разглаживающее действие, стимулируют процессы регенерации. Важно, что применение коллагена способствует внедрению в практику нехирургических методов косметологической коррекции.

Морской коллаген все увереннее вытесняет коллаген наземных животных. Он является гипоаллергенным, так как на 96 % идентичен человеческому белку, обладает трансдермальными свойствами. По содержанию химических элементов коллагеновые материалы, полученные из гидробионтов, выгодно отличаются от аналогичных материалов наземных животных [1].

Нами было осуществлено выделение коллагена по методу [2] из кожи представителей лососевых рыб и куриной кожи. Определение качественного и количественного состава полученных растворов биополимеров произведено с применением методики [3].

Полученные данные однозначно свидетельствуют о том, что морской коллаген, в отличие от коллагена домашней птицы, может быть успешно использован в дальнейшем для получения широкого спектра продуктов косметического назначения.

Благодарности: Работа выполнена в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского при поддержке Министерства образования и науки РФ (задание № 2014/134, соглашение от 27 августа 2013 г. № 02.В.49.21.0003) с использованием оборудования ЦКП “Новые материалы и ресурсосберегающие технологии” (проект RFMEFI59414X0005).

Список литературы

- [1] Воробьев В.И. // Известия КГТУ. Казань. 2008. №13. С. 55-58.
- [2] Патент РФ 2314352. Способ получения уксуснокислой дисперсии высокомолекулярного рыбного коллагена. 2014.
- [3] Гераськина Е.В., Кузнецова Ю.Л., Валетова Н.Б., Таранкова О.А., Маткивская Ю.О., Чухманов Е.П., Астанина М.В., Семенычева Л.Л. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2014. № 4. С. 164-168.

Влияние соединений железа на каталитический пиролиз пропан-бутановой углеводородной смеси

Филофеев С.В.¹, Цыганова Е.И.², Шекунова В.М.², Александров Ю.А.¹

¹*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород*

²*Научно-исследовательский институт химии Нижегородского
государственного университета им. Н.И. Лобачевского*

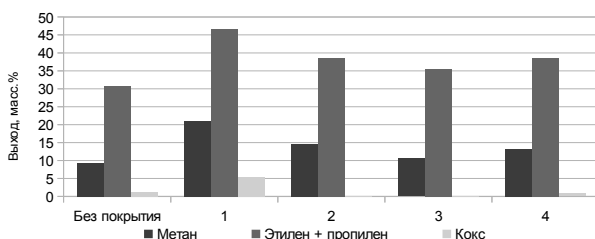
E-mail: MirddinEmris@yandex.ru

Важнейшей задачей нефте- и газоперерабатывающей промышленности является усовершенствование существующих способов каталитического пиролиза углеводородного сырья в этилен и пропилен, которые используются в процессах

полимеризации, алкилирования и этерификации. В настоящее время используется высокотемпературный пиролиз углеводородов, который приводит к глубокому крекингу сырья с образованием кокса, что вызывает необходимость периодической остановки реакторов. Поэтому поиск новых каталитических систем, позволяющих снизить температуру пиролиза, повысить селективность процесса по этилену и пропилену и уменьшить коксообразование является актуальной задачей.

Нами предложен способ каталитического пиролиза пропан-бутановой смеси в присутствии керамических катализаторов, обработанных соединениями железа с различным его содержанием. Использовались соли железа: ацетилацетонат с $\omega(\text{Fe})=3 \cdot 10^{-4}\%$ (1), нитрат с $\omega(\text{Fe})=1,2\%$ (2) и с $\omega(\text{Fe})=5\%$ (3) и оксалат с $\omega(\text{Fe})=2,5\%$ (4).

Влияние состава покрытия и содержания в нём железа на выход алкенов и коксообразование представлено на диаграмме.



По выходу этилена и пропилена лучшие результаты показала каталитическая система на основе ацетилацетоната железа, а по снижению коксообразования — системы на основе нитрата железа. Рассчитаны кинетические и активационные параметры процесса пиролиза.

Список литературы

[1] Цыганова Е.И., Шекунова В.М., Александров Ю.А., Филофеев С.В. // Журнал общей химии. 2015. Т. 85. с. 24-33.

Сополимеризация метакрилата натрия с амидом метакриловой кислоты в концентрированных водных растворах

Фомичева К.А., Липин А.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
E-mail: lipin.a@mail.ru

Сополимеризацией метакрилата натрия (МАН) с амидом метакриловой кислоты (АМК) в водном растворе получают практически важный водорастворимый сополимер, являющийся эффективным стабилизатором буровых растворов [1]. При получении твердой выпускной формы заключительной стадией

является сушка. Для снижения энергетических затрат на удаление влаги целесообразно вести синтез в концентрированных растворах исходных мономеров.

Изучение сополимеризации МАН с АМК проводилось в интервале температур $55 \div 80^\circ\text{C}$, суммарной концентрации мономеров в водной среде $3,8 \div 6,75$ моль/л. Концентрация инициатора (ПСК) варьировалась в интервале $3 \cdot 10^{-3} \div 12 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Молярное соотношение мономеров 1:1. Выявлен характер влияния температуры, концентрации мономеров и инициатора на скорость процесса. Например, влияние концентрации мономеров иллюстрируют графики рис. 1.



Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от текущей концентрации мономеров в реакционной массе. Начальная суммарная концентрация мономеров, моль/л: 1 – 3,81; 2 – 4,4; 3 – 5,55. $t = 65^\circ\text{C}$. Концентрация инициатора $5,95 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Начиная со значения исходной концентрации мономеров 4,4 моль/л и выше, на кривых имеются участки постоянной скорости процесса. При убывании концентрации мономеров это возможно, если скорость обрыва цепи непрерывно уменьшается вследствие нарастания вязкости реакционной массы. Причем, чем выше начальная концентрация реакционной системы, тем больше скорость реакции, при одинаковой текущей концентрации мономеров. Очевидно, что диффузионный контроль реакций с участием макромолекул, в частности реакций обрыва цепи, имеет место уже на начальной стадии процесса сополимеризации. При конверсии мономеров более 80% скорость процесса начинает быстро уменьшаться.

Список литературы

[1] Липин А.Г., Бубнов В.Б., Шубин А.А. // Известия ВУЗов. Химия и хим. технол. 1999. Т. 42. Вып. 4. С. 71-73.

Свойства, экстракция и оптимизация процессов производства водорастворимых витаминов

Шипилова А.С., Князев А.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

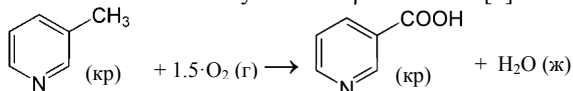
Нижний Новгород

E-mail: 28_stasy@bk.ru

Никотиновая кислота (Витамин В₃) – является водорастворимым витамином группы В и представляет собой ценный химический продукт. Она широко используется в медицине, в пищевой промышленности, сельском хозяйстве и производстве косметики. В медицинской практике применяют не

только ниацин, но и ряд лекарственных веществ, которые являются ее производными. Некоторые недавние оценки мирового спроса на соединения никотиновой кислоты составляют около 35000-40000 т.

Известны различные способы получения никотиновой кислоты. Например, ниацин может быть синтезирован посредством окисления β -пиколина (3-метилпиридина), либо окислением хинолина до пиридин-2,3-дикарбоновой кислоты с последующим ее декарбоксилированием. Но промышленное значение имеет способ ее получения из β -пиколина [1]:



Эти методы по характеру технологических процессов значительно сложнее, чем метод извлечения витаминов из натурального сырья, но они позволяют получать продукцию в химически чистом виде, что имеет большое значение для их лечебного применения и точных дозировок при изготовлении кормовых концентратов. Кроме того, издержки на производство синтетических витаминов ниже издержек на получение соответствующих витаминов из натурального сырья.

В связи с вышеизложенным, цель нашей работы – определение оптимальных условий процесса окисления β -пиколина, так как процессы газофазных окислительных превращений на гетерогенных катализаторах являются наиболее перспективными, в связи с тем, что в них используется простое технологическое оборудование, отсутствуют жидкие, твердые и газообразные отходы, обеспечивается высокое качество продукта. В ходе нашей работы найден катализатор, который является наиболее активным и селективным. Определено влияние температуры, концентрации компонентов реакционной смеси на скорости образования целевого и побочных продуктов. Найден оптимальные условия протекания реакции, позволяющие проводить процесс синтеза с показателями, представляющими коммерческий интерес: выход никотиновой кислоты, активность и селективность катализатора.

Список литературы

[1] Knyazev A.V., Smirnova N.N., Shipilova A.S., Shushunov A.N., Gusarova E.V., Knyazeva S.S. // *Thermochimica Acta*. 2015. Т. 604. С. 115-121.

Повышение эффективности авиважной обработки смесовых волокнистых материалов

Щавлев М.П., Смирнова С.В., Одинцова О.И.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново*

E-mail: smirnovasv1961@mail.ru

Эффективность проведения текстильной переработки волокнистых материалов целиком и полностью определяются комплексом поверхностных свойств перерабатываемых волокон, а, следовательно, и деформационными

свойствами полупродукта. Как природные, так и синтетические волокна изначально характеризуются фрикционными и электрофизическими свойствами, которые делают текстильную переработку малоэффективной, возникает необходимость в изменении, модификации этих свойств. Необходимы универсальные авиважные препараты, позволяющие наряду с повышением электропроводимости текстильных материалов сглаживать различия различия фрикционных свойств волокон различной природы и качества [1].

Целью настоящей работы явилась разработка эффективного композиционного авиважного препарата, позволяющего регулировать поверхностные свойства и улучшать прочностные характеристики шерстяных, полиэфирных волокнистых материалов и их смесей друг с другом в чесании и прядении.

В работе проведена комплексная оценка влияния ряда индивидуальных текстильно-вспомогательных веществ (ТВВ), выпускаемых отечественными химическими предприятиями, на фрикционные и прочностные характеристики текстильных полуфабрикатов (волокно, чесальная лента, жгут), на электропроводимость волокнистых материалов, на колористические характеристики шерстяного и полиэфирного волокна, а также на устойчивость окрасок к физико-химическим воздействиям и трению. На основании проведенных исследований были отобраны наиболее эффективные ТВВ, из которых составлены композиции, обработка которыми позволяет улучшить фрикционные свойства полуфабрикатов (снизить динамический коэффициент трения волокон по металлу на 15-20%) и, наряду с этим, повысить прочностные характеристики волокнистых материалов (разрывная нагрузка повышается на 8-10%), а также повысить электропроводимость, что значительно облегчает проходимость на чесальных и ленточных машинах, снижает обрывность в прядении и ткачестве.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием при финансировании Минобрнауки РФ

Список литературы

[1] Смирнова С.В. //«Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы», Иваново, ИГТА, 2012, № 1, С.89-91 .

Алкалоиды колхицинового ряда – новые агенты противоопухолевой терапии

Щегравина Е.С.¹, Войтович Ю.В.¹, Свирщевская Е.В.², Федоров А.Ю.¹

¹*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород*

²*Институт биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова
РАН, Москва E-mail: sc.katarina@yandex.ru*

Синтезирован ряд фурансодержащих аллоколхициноидов исходя из коммерчески доступного колхицина в три стадии. Полученные соединения обладают противоопухолевой активностью в отношении эпителиальных клеток

человека на линиях AsPC-1, HEK293 и Jurkat в наномолярном диапазоне концентраций.

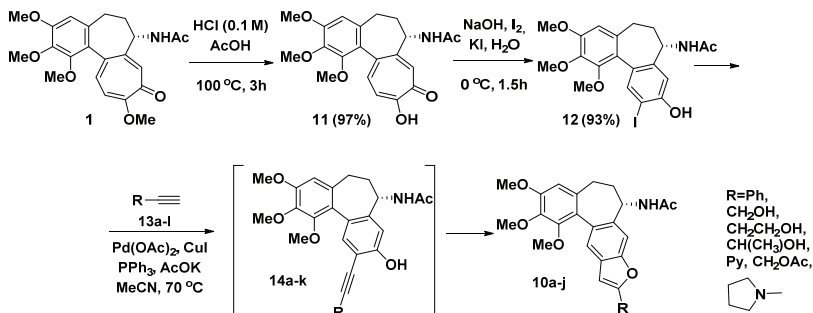


Рис. 1 Схема синтеза фураноаллоколхициноидов

Тесты *in vitro* демонстрируют способность полученных соединений накапливать клетки в G2/M фазе клеточного цикла, после которой они подвергаются апоптозу.

In vivo исследования показали, что полученные агенты эффективно ингибируют рост опухолей в мышах вида C57BL/6 с привитыми клетками Wnt-1 без проявления симптомов нейротоксичности.

Один из полученных агентов демонстрирует близкий терапевтический эффект по сравнению с клинически применяемым препаратом винкристином.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-91342 ННИО_a).

Список литературы

- [1] Voitovich, Yu.V., Schegravina, E.S., Sitnikov, N.S., Faerman, V.I., Fokin, V.V., Schmalz, H.-G., Comes, S., Allegro, D., Barbier, P., Beletskaya, I.P., Svirshchevskaya, E.V., Fedorov, A.Yu. Synthesis and biological evaluation of furanoalcolcolchicinoids. *J. Med. Chem.*, **2015**, 58, 692-704
- [2] Патент на изобретение № 2538982 «Производное N-((1S)-1', 2', 3'-триметокси-6,7-дигидро-1H-бензо[5', 6':5,4]циклогепта-[3, 2-F]бензофуран-1-ил)ацетамида и его применение. Федоров А.Ю., Ситников Н.С., Войтович Ю.В., Щегравина Е.С., Свиршевская Е.В.