Девятнадцатая всероссийская конференция молодых ученых-химиков

17-19 мая 2016 года
Нижний Новгород

Тезисы докладов

Министерство образования и науки Российской Федерации

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

XIX ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ-ХИМИКОВ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Нижний Новгород, 17-19 мая 2016 г.

Нижний Новгород
Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского
2016

УДК 54
ББК 24

XIX Всероссийская конференция молодых учёных-химиков. Тезисы докладов **(**Нижний Новгород, 17–19 мая 2016 г.). Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского, 2016. - 354 с.

ISBN 978-5-91326-382-7

В сборник включены тезисы докладов XIX Всероссийской конференции молодых учёных-химиков. В ежегодных конференциях, проходящих в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского**,** участвуют молодые ученые, аспиранты, студенты и школьники. Эти конференции способствуют активизации научно-исследовательской деятельности молодых ученых и специалистов, расширению их научного кругозора и связей между различными научными направлениями, обмену актуальной информацией, выявлению инновационного потенциала молодежи, расширению связей между наукой и производством.

ISBN 978-5-91326-382-7

Конференция проводится при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований,
Проект № 16-33-10137 мол_г.

© Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского, 2016

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

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ЛОБАЧЕВСКОГО

РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

РФФИ

СПОНСОРЫ

АНАЛИТ

ОРГКОМИТЕТ

Сопредседатели
д.х.н., профессор Гущин А.В. (декан химического факультета ННГУ)
д.х.н., профессор Князев А.В. (зам. декана химического факультета ННГУ)

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

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

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

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

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

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

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

СЕКЦИИ КОНФЕРЕНЦИИ

1. **Органическая, биомедицинская, элементорганическая химия и химия высокомолекулярных соединений**
2. **Неорганическая химия, химия высокочистых веществ**
3. **Аналитическая химия и экология**
4. **Теоретическая и квантовая химия, фотохимия и спектроскопия**
5. **Физическая химия**
6. **Прикладные исследования и материалы**

СОДЕРЖАНИЕ

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

стр.

Агафонова К.С., Гришин И.Д. Восстановление карборановых комплексов Ru(III) алифатическими аминами как способ получения новых рутенакарборанов……. **25**

Агафонов М.А., Кустова Т.П., Козленко В.С. Прогнозирование биологической активности продуктов сульфонилирования сахарина и пролина…….. **26**

Аллаяров И.Р., Шульга А.А., Базунова М.В. Реологические характеристики растворов хитозана в смесях уксусная кислота-вода-глицерин…… **27**

Алыева А.Б., Колякина Е.В. Особенности синтеза полистирола в присутствии высокомолекулярных алкоксиаминов на основе нитронов различного строения…… **28**

Антонов Д.С., Тихомирова Т.В., Шапошников Г.П. 4-[(Z)-три(R)оксидиазенил]фталонитрилы и фталоцианины кобальта на их основе……. **29**

Арифуллин И.Р., Садиков А.Ю., Гущин А.В. Аминосодержащие полиалкилакрилатные присадки для повышения эффективности депарафинизации масляных фракций…… **30**

Богачева К.В., Мочалова А.Е., Смирнова Л.А., Воротынцев И.В., Сазанова Т.С. Модификация хитозана сополимеризацией с синтетическими мономерами…….. **31**

Большаков Д.Э., Джонс Д.Ю, Будруев А.В. Фотохимический метод синтеза 2-оксо-3Н-азепинов……. **32**

Борисова Н.С., Зимин Ю.С. Комплексное соединение 6-метилурацила с яблочным пектином: получение и биологическая активность…… **33**

Бузина А.С., Лудин Д.В., Кузнецова Ю.Л. Влияние концентраций три-*н*-бутилбора и *п*-хинона на протекание процесса полимеризации метилметакрилата…….. **34**

Буланов Е.Н., Силина Н.Е., Блохина А.Г., Лелет М.И., Ладёнков И.В. Органонеорганические композиты для биоматериалов…… **35**

Бурцев А.А., Фролова А.С., Зотов Ю.Л. Окисление высших алканов и их монохлорпроизводных кислородом воздуха……. **36**

Валеев Р.Ф., Давлетбаев А.М., Талипов Р.Ф. Новый хиральный блок из L-яблочной кислоты…….. **37**

Васильев Е.В., Курамшин А.И., Галкин В.И. Фенантролиновые комплексы металлов группы хрома во внутрисферном гидрофосфорилировании оксо- и тиоксодиенов……. **39**

Вашурин А.С. Биоактивность жидкофазных систем на основе порфиринов **40**

Владимирова А.А. Исследование процесса кристаллизации в растворах полимеров методом динамического рассеяния света……. **41**

Воробьева Е.А. Очистка сточных вод от фенолсодержащих продуктов…. **41**
Галина А.Р., Шуршина А.С. Изучение транспортных свойств полимерной пленки в условиях ее биорезобции…… **43**
Гиричева М.А., Гущин А.В. Синтез органических производных сурьмы и висмута с салициловой и ацетилсалициловой кислотой…… **44**
Глазова И.А., Смирнова Л.А. Интерполимерные комплексные системы на основе инсулина, хитозана и наночастиц золота……. **45**
Горчакова А.Д., Кустова Т.П. Реакционная способность D,L-серина в аренсульфонилировании в среде водного 1,4-диоксана…… **46**
Груздева Л.Н., Колякина Е.В., Гришин Д.Ф. Получение защитных пленок на основе полиметилметакрилата и поливинилхлорида под действием УФ-излучения…….. **47**
Гусева О.С., Чуркина А.Н., Гуленова М.В. Особенности взаимодействия пространственно-затрудненных фенолов с системой три-*трет*-бутоксиванадил – *трет*-бутилгидропероксид…… **48**
Денисова К.С., Выдрина В.А., Яковлева М.П., Ишмуратов Г.Ю. Синтез макрогетероциклов со сложноэфирными и дигидразидными фрагментами 2,6-пиридиндикарбоновой и адипиновой кислот из производного тетрагидропирана……. **49**
Денисова К.С., Выдрина В.А., Газетдинов Р.Р., Яковлева М.П., Ишмуратов Г.Ю. Синтез оптически активного макрогетероцикла со сложноэфирными и дигидразидными фрагментами из (-)-α-пинена…… **50**
Додонов В.А. О реационных возможностях аценафтендииминовых комплексов галлия…… **51**
Долибожко Н.В., Мешковая В.В., Юдашкин А.В. 2,2’-Битиофен и 5-метил-2,2’-битиофен как структурные блоки в синтезе частично насыщенных азагетероциклических соединений…… **52**
Дукова С.В., Зайцев С.Д., Зотова О.С., Куликов Е.Е., Лудин Д.В. Гомо- и сополимеризация метакриловой кислоты со стиролом в условиях обратимой передачи цепи…… **53**
Ефремова О.С., Синюк М.В. Синтез биологически активных производных дифенилоксида……. **53**
Жиганшина Э.Р., Королева О.А. Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствие аэросила……. **54**
Захарова А.С., Числов М.В., Волкова Т.В., Прошин А.Н., Терехова И.В. Биофармацевтические свойства нового производного 1,2,4-тиадиазола, предназначенного для терапии болезни Альцгеймера…… **55**
Захарова Н.В., Симонова М.А., Хайруллин А.Р., Филиппов А.П., Даниловцева Е.Н., Зелинский С.Н., Анненков В.В. Поведение термо- и pH- чувствительного сополимера N-(3-(диэтиламино)пропил)-N-метилакриламида И N,N–диэтилакриламида в водных растворах……. **56**
Зверева Е.А., Заровкина Н.Ю., Сазонова Е.В., Артемов А.Н. Инфракрасные спектры металлтрикарбонильных комплексов изоксазолидинов…… **57**

Зотова О.С., Куликов Е.Е., Лудин Д.В., Зайцев С.Д. Монослои Ленгмюра амфифильных сополимеров стирола с акриловой кислотой, синтезированных методом псевдоживой радикальной полимеризации по механизму обратимой передачи цепи……. **58**
Ибрагимова М.Р., Азизов Т.А. Разнотиокарбамидные координационные соединения никотината магния…… **59**
Ишмаева Г.Ф., Павлова Д.И., Романова С.М. Изучение реакции нитрата целлюлозы с 2,4,5-трибромимидазолом…….. **60**
Кайгородова Е.Ю., Мамардашвили Г.М. Взаимодействие Co(III)-порфиринов с лекарственными соединениями на основе пиридина, имидазола и хинуклидина……. **61**
Канаков Е.А., Гущин А.В., Ширшин К.К., Есипович А.Л. Исследование закономерностей гетерогенно-каталитического гидролиза триглицеридов жирных кислот…….. **62**
Киреева Ю.Г. Влияние оксида галлия на физико-химические и механические свойства полидиметилсилоксана…… **63**
Клюкина А.В., Шабадров П.А, Адамова Л.В. Термодинамика взаимодействия с водой редкосшитых гидрогелей на основе сополимеров акриламида с акриловой и метакриловой кислотами……. **64**
Козина М.А. Синтез новых (со)полимеров на основе морского коллагена **65**
Козина Т.А. Синтез и испытание новых сополимеров бутилакрилата и стирола в качестве загустителей для смазочных масел…… **66**
Легостаева Ю.В., Гарифуллина Л.Р., Назаров И.С., Кравченко А.А., Ишмуратов Г.Ю. Новый метод получения диоксимов из природных монотерпенов…… **67**
Криушенко С.С. Связующее на основе алкоксисиланов…… **68**
Круглякова А.А., Кустова Т.П., Смирнова Е.Г. Реакционная способность гидразидов ароматических сульфокислот и *N*-алкилированных анилинов в сульфонилировании…… **70**
Крылова Н.А., Заровкина Н.Ю., Сазонова Е.В., Артемов А.Н. Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения аренхромтрикарбонильных комплексов нитронов и кротонового альдегида…… **71**
Кузнецова В.А. Изучение антиоксидантной активности новых производных диалкил-3-гидрокси-салицилового альдегида…… **72**
Куликов Е.Е., Лудин Д.В., Зотова О.С., Зайцев С.Д., Дукова С.В. Синтез сополимеров изоборнилакрилата со стиролом различной микроструктуры методом радикальной полимеризации в условиях обратимой передачи цепи…… **73**
Куранов Д.Ю., Брусникина М.А., Терехова И.В. Твердые формы комплексов лефлуномида с циклодекстринами и биополимерами: получение и свойства…… **74**
Курбатова Е.А., Кустова Т.П., Лисихин Г.Л. Хромато-масс-спектрометрическое исследование производных индазола…… **75**

Курзенков И.В. Исследование карбонилирования полифтораромaтических соединений в условиях кислотного катализа на примере взаимодействия полифторалкилбензолов с CO в SbF_5…… **76**
Курочкина Д.Ю., Гришин И.Д. Особенности (со)полимеризации акрилонитрила под действием каталитических систем на основе бромида меди (I) …….. **77**
Лаздин Р.Ю., Шуршина А.С. Влияние микроструктуры полимерной пленки на описание кинетики высвобождения лекарства…… **78**
Лаханина Е.А., Гущин А.В. Изучение реакций обмена кислотных остатков в соединениях Ph_3Sb^V…… **79**
Лесаева Е.А., Войтович Ю.В. Межбелковые взаимодействия как инновационная мишень в онкологии…… **79**
Лизякина О.С., Ваганова Л.Б., Чегерев М.Г., Пискунов А.В., Гришин Д.Ф. Радикальная полимеризация метилметакрилата с участием *о*-иминобензохинонов…… **81**
Линникова О.А., Толпыгин А.О., Черкасов А.В., Глухова Т.А., Трифонов А.А. Диамидные комплексы редкоземельных элементов с тридентатным амидинатным лигандом. Синтез, строение и изучение каталитической активности в полимеризации изопрена и *rac*-лактида…… **82**
Лудин Д.В., Зотова О.С., Куликов Е.Е., Дукова С.В. Возможности управления составом сополимеров при использовании каталитической системы три-н-бутилбор – п-хинон…… **83**
Лукина Д.А. Получение полианионов на основе 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтена (dpp-bian) …… **84**
Лукьянова Ю.М., Мацулевич Ж.В., Борисов А.В. Синтез, структура и свойства 2-пиридинтеллуренилбромида…… **85**
Малеева А.И., Калистратова О.С., Гущин А.В. Исследование свойств полиметилметакрилата, содержащего добавки дикротоната трифенилсурьмы и трифенилвисмута…… **86**
Манькова П.А., Мешковая В.В., Юдашкин А.В. Бициклоалкилтиофены и 2,2’-битиофены в реакции Вильсмейера-Хаака…….. **87**
Маркелова Е.С, Захарычев Е.А., Емельянов Д.Н. Синтез полимерных нанокомпозитов через растворную радикальную полимеризацию мономеров в присутствии функционализированных углеродных нанотрубок…… **88**
Мустакимов Р.А., Гимаева Ф.Р. Изучение взаимодействия карбоксиметилцеллюлозы с мицеллами золя йодида серебра……. **89**

Насертдинова А.Д., Хусаинов А.Д., Черезова Е.Н. Изучение термостабильности моно- и бисфенольных антиоксидантов, полученных на базе метилбензилированного фенола…… **90**
Новикова А.И., Аникина Е.Н., Логинова В.А.,Чешкова А.В. ИК спектроскопия ферментативного модифицированного льна…… **91**

Одиноков А.В., Будруев А.В., Джонс Д.Ю. Каталитическая гетероциклизация эфиров 2-азидобензойной кислоты…… **92**
Отвагин В.Ф., Нючев А.В., Федоров А.Ю., Шилягина Н.Ю., Балалаева И.В. Синтез водорастворимых агентов комбинированной терапии на основе метилфеофорбида-а.…… **93**
Патрушев Н.В., Тагирова З.С., Биглова Ю.Н. Синтез поли-2-[(1s)-циклопент-2-ен-1-ил]анилина…… **94**
Петрова Д.В., Семейкин А.С. Синтез замещенных 3-арилпирролов, исходных соединений для синтеза *β*-арилпорфиринов и порфиценов…… **95**
Плотникова А.В., Адельшина М.В., Курамшин А.И., Галкин В.И. Комплексы металлов группы хрома в присоединении диалкилфосфитов к неактивированным алкенам и алкинам…… **96**
Поскин. Н.Д., Анашкина А.А., Антонова Е.Н. Ферментативная активность некоторых фармацевтических препаратов панкреатического ряда…….. **97**
Проворова Э.Р., Ахметханов Р.М., Нафикова Р.Ф. Влияние модификатора «Эталитен» EVA-g-MMA на термоустойчивость поливинилхлорида……. **98**
Реуцкая Е.Ю., Панова В.А., Карамышева К.В., Сапегин А.В. Исследование реакций 2-(2-гидроксифенил)-1Н-имидазол-4(5Н)-онов с о-дигало и о-нитрогалоаренами…… **99**
Данов С.М., Рогожин А.Е., Есипович А.Л. Влияние эмульгаторов на процесс переэтерификации рапсового масла метанолом…… **100**
Родченко С.В., Амирова А.И., Миленин С.А., Курлыкин М.П., Теньковцев А.В. Поведение звездообразного поли-2-изопропил-2-оксазолина с карбосилановым ядром в растворах в воде и органических растворителях... **101**
Рукавишникова В.Н. Укрепление грунтов водорастворимыми метакриловыми (со)полимерами…… **102**
Рязанов К.С., Ахметханов Р.М., Мустафин А.Г. Урацилы как антиоксиданты поливинилхлоридных композиций…… **103**
Савинова М.В., Казанцев О.А. Синтез полиакриловых загустителей для противообледенительных жидкостей методом осадительной радикальной полимеризации…….. **104**
Садиков А.Ю., Арифуллин И.Р. Исследование ассоциации N-[3-(диметиламино)пропил](мет)акриламидов в органических растворителях методом ИК-спектороскопии и компьютерного моделирования……. **105**
Сайфутдинова М.В., Лыга Р.И., Михальчук В.М. Эпоксидно-титановые нанокомпозиты: закономерности формирования и свойства……. **106**
Сергеева Ю.А., Волкова Т.В. Разработка методов получения и исследование свойств твердых дисперсий лефлуномида с биополимерами... **107**
Серова М.А., Успенская А.А., Знойко С.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. Сульфо- и алкилсульфамоилпроизводные окта-4,5-(сульфанилфенил)фталоцианина…… **108**

Симанская К.Ю., Гришин Д.Ф. Исследование влияния полимеров на основе высших алкилметакрилатов на низкотемпературные и термоокислительные свойства дизельного топлива…… **109**
Симонова М.А., Хайруллин А.Р., Замышляева О.Г., Филиппов А.П. Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики полимерных композиций ПММА-ПФГ в хлороформе…… **110**
Синичкина А.А., Мешковая В.В., Юдашкин А.В. 3-Метилциклопентилтиофен и 2,2'-битиофен в реакции Вильсмейера-Хаака.. **111**
Смирнова М.Ю., Захарова Н.В. Наноразмерные интерполимерные комплексы полигексаметиленгуанидина…… **112**
Сороченко О.В., Скляренко Н.В., Ворончихин В.Д. Изменение микроструктуры бутадиен-нитрильных каучуков в процессе термического воздействия…… **113**
Старцева А.Ю., Ваганова Л.Б., Малеева А.В., Пискунов А.В., Гришин Д.Ф. Бинарные системы катехолат олова(IV) / броморганическое соединение в полимеризации стирола…….. **114**
Сүлеймен Е.М., Ибатаев Ж.А., Искакова Ж.Б. Изучение компонентного состава и биологической активности эфирного масла *Bidens parviflora* Willd…… **115**
Овчинников Г.А., Горских В.А., Исламова Г.И., Кириллов Д.А., Фассалова И.И., Тухватшин В.С. Кинетика накопления 4,4-диметилдиоксана-1,3 по реакции Принса в присутствии цеолита NaX…… **116**
Тухватшин В.С., Вакулин И.В., Овчинников Г.А., Горских В.А., Яковлева М.П., Талипов Р.Ф., Ишмуратов Г.Ю. Нетривиальная кислотная трансформация 3-ментеновых сульфоксидов в насыщенные сульфоны…. **117**
Христолюбов Д.О., Любов Д.М., Трифонов А.А. Алкильные комплексы редкоземельных металлов, содержащие бис(пара-толуидин)метильный лиганд – синтез, строение, реакционная способность…… **119**
Чернова В.В., Миниахметова С.Р. Изучение реологических свойств натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы…….. **120**
Чеснов А.А., Тихомирова Т.В., Шапошников Г.П. Водорастворимые тетра-4-[(Z)-R-диазенил]фталоцианины кобальта…….. **121**
Чуркина А.Н., Гуленова М.В. Каталитическое окисление дисульфидов системой тетра-трет.-бутокститан – *трет*.-бутилгидропероксид……. **122**
Шаров Н.Н., Колякина Е.В. Контролируемый синтез сополимеров на основе высших алкилметакрилатов в присутствии дитиобензоатов…….. **123**
Широкова Л.Н. Наночастицы железа, стабилизированные в матрице карбоксиметилхитина: получение, состав и структура…… **124**
Ширшин К.К., Канаков Е.А., Гущин А.В. Особенности синтеза амидов жирных кислот…….. **125**
Шувалов С.Э., Сологубов С.С. Термическая стабильность полиметилметакрилата, синтезированного в присутствии системы три-*н*-бутил бор – *п*-хинон…….. **126**

Шульга А.А., Васильев А.В. Деформационно-прочностные свойства пластифицированных хитозановых пленок…… **127**
Юганова А.В. Синтез анионных поверхностно-активных веществ…… **128**

СЕКЦИЯ 2. Неорганическая химия, химия высокочистых веществ

Абросимова С.М. Синтез и фазообразование сложных фосфатов $Mn_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$…… **129**
Арзманова А.Б., Гасанов А.А., Юрасова О.В., Данилова Е.А. Синтез наноразмерных порошков оксида иттрия с применением ЛРС DC-1500…. **130**
Балуева К.В., Плехович А.Д., Кутьин А.М. Термодинамические свойства стекол TeO_2-WO_3-La_2O_3 в диапазоне температур 300 – 950 К……. **131**
Белозеров Ю.С., Буланов А.Д., Созин А.Ю., Потапов А.М., Стешин М.О. Дистилляционнная очистка пентакарбонила железа природного изотопного состава…… **132**
Блохина А.Г., Морева Ж.А. Сложные оксиды вольфрама и теллура различных структурных типов……..… **133**
Василенко С.А., Юрасова О.В., Сайкина О.Ю., Апанасенко В.В. Экстракционное выделение Eu из отходов производства люминофоров… **134**
Гаврин С.А., Сибиркин А.А., Плехович А.Д. Получение стекол системы $TeO_2 - WO_3 - La_2O_3$ из неорганических кислот и солей и исследование их свойств…… **135**
Глявина А.М., Трошин О.Ю. Сравнительная характеристика кремния и германия и их соединений……. **136**
Головкина Л.С., Болдин М.С., Сахаров Н.В., Белкин О.А. Системы на основе $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ с Ni, Cu, MgO со структурой граната. Синтез. Свойства. Получение керамики…….. **137**
Горох И.Д. Синтез полибромидных комплексов Bi(III) и характеристика их строения и свойств…….. **138**
Демидов Д.Н., Князев А.В., Князева С.С. Высоко- и низкотемпературные рентгеновские исследования алюмошпинелей системы $CoAl_2O_4 – NiAl_2O_4$.. **139**
Дмитриенко А.С. Новый подход к синтезу сульфат-фосфатов со структурой NZP…… **140**
Евстигнеев В.С., Моисеев А.Н., Чилясов А.В., Степанов Б.С. In situ легированные мышьяком эпитаксиальные слои CdTe…… **141**
Захарова А.А., Михайлов Д.А., Сахаров Н.В. Применение гидротермального подхода для синтеза функциональных минералоподобных соединений оксидного и солевого характера. Изучение особенностей синтеза и свойств полученных веществ на примере силикатов, фосфатов и вольфраматов…… **142**
Зленко Д.А., Солод Н.В. О продуктах взаимодействия в системе $MnSO_4$-$ZnSO_4$-$K_4P_2O_7$-H_2O…….. **143**

Клюсик О.Н., Пермин Д.А., Гаврищук Е.М. Получение особо чистых нанопорошков оксида скандия Sc_2O_3 методом СВС для спекания оптической керамики и исследование их свойств…… **144**
Князева С.С., Байдаков К.В., Шипилова А.С., Гусарова Е.В. Исследование сложных оксидов со структурой шпинели…… **145**
Козина А.А., Сибиркин А.А., Федотова И.Г., Карзанов В.В. Оптическое поглощение атомами Mo^{+5} в теллуритно-молибдатных стеклах…… **146**
Комшина М.Е., Савушкин И.А., Алахмад А. Физико-химические свойства некоторых торийсодержащих силикатов, фосфатов и ниобатов……. **147**
Коршак К.С., Буланов Е.Н., Корокин В.Ж. Висмут-содержащие апатиты – новый подкласс биоактивных материалов…… **148**
Трошин А.Н., Кошкин В.А., Боряков А.В., Болдин М.С., Белкин О.Н. Очистка расплава LiCl–KCl от цезия при помощи ферроцианидов с последующей трансформацией их в керамику со структурой поллуцита… **149**
Куватова Р.З., Моисеев А.А., Травкина О.С. Новые морденитсодержащие катализаторы для реакций кислотно-основного типа……. **150**
Кузнецова М.В., Демарин В.Т. Новая химически устойчивая форма для отверждения стронция……. **152**
Кузнецов Д.Д., Пермин Д.А. Деагломерация высокодисперсных порошков Y_2O_3 в мельнице истирающего типа…… **153**
Лавренов Д.А. Синтез и фазообразование фосфатов $Mn_{0.5+x}[Mn_xZr_{2-x}(PO_4)_3]$ **154**
Майоров П.А., Шатунов В.Е. Теплофизические свойства фосфатов $M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Cd, Pb; x = 0, 0.5)……..…… **155**
Манаков Н.В., Новиков С.А. Строение новых глутаратоуранилатов с диэтиламмонием и триметилбензиламмонием……. **156**
Мишинов С.В., Ширяев В.С. Адгезионный механизм загрязнения стекол системы As-S частицами диоксида кремния……. **157**
Новикова А.В., Беляев А.В., Пермин Д.А., Дроботенко В.В. Получение высокочистых порошков алюмомагниевой шпинели гидролизом двойного изопропилата магния-алюминия……. **158**
Паранюк А.Р., Князев А.В., Черноруков Н.Г. Синтез и исследование системы состава $Y_{3-x}Nd_xFe_5O_{12}$ (x=0, 0.5, 1, 1.5) со структурой минерала граната…… **159**
Потанина Е.А., Болдин М.С., Белкин О.А., Нохрин А.В. Синтез вольфраматов со структурой шеелита. Порошки и керамики…….. **160**
Савиных Д.О., Трошин А.Н. Получение и изучение теплового расширения фосфат-сульфатов со структурой NZP…… **161**
Савушкин И.А., Комшина М.Е. Структурное разнообразие нитратных комплексов тория. Синтез и исследование пентанитратотората калия….. **162**
Силантьева А.Д, Гришина Ю.Н., Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С. Возможности использования минеральных сорбентов для выделения биологически активных веществ из растительного масла…… **163**

Сухорукова А.В., Фролов Е.И. Определение стабильных диагоналей в системах Li(Na), Na(K) || VO_3, MoO_4…… **164**
Сырова В.И., Фролов Е.И., Гаркушин И.К. Определение эвтектического состава в трехкомпонентной системе NaBr – $NaVO_3$ – Na_2SO_4…… **165**
Сыров Е.В., Крашенинникова О.В., Князев А.В. Изучение фазовых переходов в смешанно-слойных фазах Ауривиллиуса…… **166**
Токарев М.Г., Потанина Е.А., Болдин М.С., Белкин О.А. Получение и исследование порошков и керамик на основе вольфраматов Sr и РЗЭ со структурой шеелита……. **167**
Шварев Р.Р. Синтез и исследование фазообразования сложных фосфатов $Na_{1-x}Ln_{x/3}Ti_2(PO_4)_3$ (Ln – Pr, Eu, Gd) …… **168**
Шимин Н.А., Клепов В.В. Новые метакрилатные комплексы U(VI) с одновалентными катионами……. **169**

СЕКЦИЯ 3. Аналитическая химия и экология

Аничкова Ю.Г., Яркаева Ю.Н., Хаблетдинова А.И., Зильберг Р.А. Вольтамперометрическое определение бисопролола на модифицированном полиариленфталидами стеклоуглеродном электроде…… **171**
Аничкова Ю.Г. Вольтамперометрический «электронный язык» для идентификации метопролола различных производителей…… **172**
Ахмадеева Г.Х., Яркаева Ю.А., Хаблетдинова А.И. Полиариленфталиды как модификаторы вольтамперометрических сенсоров…… **173**
Батуллин А.В., Савинов С.С., Дробышев А.И. Разработка методики дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа тканей рыб с предварительной минерализацией образцов…… **174**
Белова Е.С., Нугбиеньо Л.К., Гармонов С.Ю., Булатов А.В. On-line гомогенная экстракция. ВЭЖХ определение прокаинамида в моче……. **175**
Гайнуллина Ю.Ю., Гуськов В.Ю. Супрамолекулярные сетчатые структуры 5-фторурацила на поверхности пористого полимера Dowex L-285……. **176**
Гомеля Н.Д., Трус И.Н., Воробьева В.И. Использование мембранных методов для обессоливания воды…… **177**
Гумеров М.Р. Модернизация методики анализа полиароматических углеводородов в коптильных препаратах методом ГЖХ-МС…….. **178**
Сидельников А.В., Дубровский Д.И., Батыров Т.И. Идентификация минеральных вод методом электрохимической импедансной спектроскопии…… **179**
Ермаков А.А., Крылов В.А. Особенности определения эфиров *о*-фталевой кислоты в слабоалкогольных напитках…… **180**
Ермакова Н.В. Выбор параметров подготовки пробы для парофазного анализа лекарственного растительного сырья……. **180**
Жумаева Д.Ж., Эшметов И.Д., Агзамходжаев А.А. Композиционные углеродные адсорбенты для очистки производственных сточных вод…… **181**

Магеррамов А.М., Залов А.З., Вердизаде Н.А. Изучение реакции комплексообразования меди (II) с 2-гидрокситиолфенолом и его производными в присутствии гидрофобных аминов…….. **182**
Запорожец Ю.А. Применение математического моделирования при оценке состояний почв…… **183**
Запорожец Ю.А., Воробьева В.И. Оценка влияния сточных вод на состояние почв в процессе фильтрации…… **184**
Захарычева Н.С. Моделирование процессов связывания радионуклидов в условиях окружающей среды……. **185**
Зверьков Н.А., Савинов С.С., Дробышев А.И. Применение дугового эмиссионного спектрального анализа по методу сухого остатка в анализе объектов со сложной органической матрицей…….… **186**
Кононов А.С., Савинов С.С., Дробышев А.И. Разработка методики дугового эмиссионного спектрального анализа сигаретного табака с предварительной минерализацией…… **187**
Кулиев К.А. Спектрофотометрическое исследование комплексов кобальта (II) с 2,6-дитиол-4-третбутилфенолом и гетероциклическими диаминами… **189**
Лаевская Е.В., Чередниченко Д.В., Воробьев П.Д., Захаренко Т.В. Анализ глинисто-минеральной составляющей в отходах калийного производства методом ИК-спектроскопии……. **190**
Лаптев Г.Ю. Разработка лактатных биосенсоров для анализа неразбавленного пота…….. **191**
Лузин И.А., Цветков А.И. Влияние терагерцевого излучения на состояние коллагена в животных субстратах…… **192**
Максютова Э.И., Яркаева Ю.А., Зильберг Р.А., Ахмадеева Г.Х. Идентификация инсулиновых препаратов с использованием вольтамперометрического «электронного языка»……..…… **193**
Мешергуй А., Смирнова Л.В., Крылов В.А. Газохроматографическое определение сложных эфиров ортофосфорной кислоты…… **194**
Наумова Н.А., Гапеева В.А., Кудрявцева Т.Н., Лозинская Е.Ф. Изучение протолитических свойств бис-азокрасителей, имеющих в составе структурные фрагменты фенола и резорцина……. **195**
Нестерова В.В., Крылов В.А. Особенности определения ультранизких концентраций диалкил-*о*-фталатов в воде…… **196**
Отопкова П.А. Изотопный анализ высокообогащенного тетрафторида кремния-28 методом ИСП МС высокого разрешения…… **197**
Пичужкина Ю.А., Крылов В.А., Мосягин П.В. Хромато-масс-спектрометрическое определение эфиров *о*-фталевой кислоты в безалкогольных напитках…… **198**
Плашихин С.В., Семенюк Н.В. Определение зависимости эффективности связывания серы от времени процесса десульфуризации дымовых газов…. **199**
Почивалов А.С., Вах К.С., Тимофеева И.И. Хроматографическое определение офлоксацина в моче на принципах автоматизированной микроэкстракции из гомогенного раствора……..… **200**

Рыскулова Г.Р., Серебренников Д.В., Ширяева Р.Н. Фракционирование асфальтенов нефти Приобского месторождения…….. **202**
Салихова Г.Р., Сухарева Д.А., Гуськов В.Ю., Кудашева Ф.Х. Оценка степени энергетической неоднородности поверхности мезопористого сорбента МСМ-41 и его модифицированных аналогов…… **203**
Селезенев Р.В., Кантор Г.Я. Точное решение для мембранного потенциала твердоконтактного ион-селективного электрода…… **204**
Сёмина Е.А., Севериновская Е.Ю., Венкова С.И. Определение содержания полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в тяжелых фракциях нефтепродуктов…….. **205**
Сорокин П.А., Абражеев Р.В. Оценка качества результатов измерения pH с помощью портативного pH-метра…… **206**
Стешин М.О. Пределы обнаружения при изотопном анализе обогащенных стабильных изотопов железа методом ИСП-МС высокого разрешения…. **207**
Сухарева Д.А., Салихова Г.Р., Гуськов В.Ю., Кудашева Ф.Х. Полярность поверхности модифицированного метильными и фенильными группами адсорбента МСМ-41 по данным газовой хроматографии…… **208**
Трус И.Н., Гомеля Н.Д., Грабитченко В.Н., Воробьева В.И. Очистка воды от нитратов при использовании методов ионного обмена…… **209**
Фадеева Д.А. Определение матричного и примесного состава халькогенидных стекол системы мышьяк – сера методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой…… **211**
Фадеева Е.В., Елипашева Е.В., Орлова К.А., Наянова Ю.В. Фотометрическое редокс-определение токсичных оксогалогенов и оксоформ биогенных селена и иода в питьевой воде…… **212**
Хаблетдинова А.И., Яркаева Ю.Н., Зильберг Р.А. Вольтамперометрическая идентификация β – блокаторов с использованием модифицированного полиариленфталидами стеклоуглеродного электрода…… **213**
Хаблетдинова А.И., Зильберг Р.А., Яркаева Ю.Н., Сидельников А.В. Идентификация дженериков и оригинальных фармацевтических препаратов с использованием вольтамперометрического «электронного языка»…… **214**
Чухланова Н.В Исследования влияния отвержденной эпоксидной смолы на биологическую активность почвы…… **215**
Яркаева Ю.А., Максютова Э.И., Зильберг Р.А., Ахмадеева Г.Х. Электроокисление инсулина на модифицированных полиариленфталидами стеклоуглеродных электродах…… **216**

СЕКЦИЯ 4. Теоретическая и квантовая химия, фотохимия и спектроскопия

Барашкова А.В. Энергия инкапсулирования метана в гидратные оболочки, состоящие из различного числа молекул воды…… **217**

Вельмужова И.А., Распопова Н.И. Исследование колебательно-вращательного спектра германа, обогащенного изотопом ^{76}Ge (88%)…… **218**
АникееваА.А., Воробьева В.И., Чигиринец Е.Э., Скиба М.И.' Трус И.Н. Прогнозирование адсорбционной способности 2-изопропил-5-метилфенола на основе квантово-химических расчетов…… **219**
Воронина А.А., Вашурин А.С. Спектральные свойства растворов и жидкофазных систем металлофталоцианинов…… **220**
Денисюк М.Ю, Воробьева В.И., Скиба М.И. Безносик Ю.А. Квантово-химические расчеты структурных характернистик 3,5-диметокси-4-гидроксибензальдегида…….. **221**
Долгачев А.С. Квантово-химический расчет термодинамических свойств алкилксантогенатов щелочных металлов…… **222**
Ильина М.Г., Хамитов Э.М. Оценка констант скоростей конкурирующих реакций депротонирования производных урацила……..… **223**
Катушкин А.А., Романова Ю.М., Буданова П.М., Соловьева Д.С., Кочетова Л.Б. Квантово-химическое моделирование механизмов реакций ацилирования аминосоединений производными карбоновых и сульфоновых кислот…… **224**
Короткова Д.В., Лапыкина Е.А. Особенности строения пиридинового эфира *пара* – алкилоксибензойной кислоты в зависимости от длины углеводородного радикала C_nH_{2n+1}…… **225**
Курбатова М.С., Смирнов В.И. Строение и энергия комплексообразования додецилсульфата натрия с водой и глицином…….. **226**
Лапыкина Е.А., Федоров М.С., Буданова К.А. Энергия неспецифической сольватации 1-аминонафталин-8-сульфокислоты в различных по полярности растворителях: модель РСМ…… **227**
Лысенок А.А. Моделирование КР-спектров молекулы глицина и её димера **229**
Минасян Ю.В., Плехович С.Д., Зеленцов С.В. Квантово-химическое моделирование реакции фотоокисления олефинов в триплетном состоянии. **230**
Вакулин И.В., Мустафина З.Н., Пасько П.А, Вакулина А.И. Стабилизация переходного состояния образования 1,3-диоксанов по реакции Принса в присутствии углеродных нанотрубок……. **231**
Овсянников Д.В., Фомичёв Д.А. Изучение механизма фотоокисления аминов нитрометаном……. **232**
Пасько П.А., Вакулин И.В., Мустафина З.Н., Латыпова Э.Р., Вакулина А.И. Изучение стабилизации переходного состояния образования 1,3-диоксанов по реакции Принса в присутствии группы цеолитов состава $Na^+_x(H_2O)_y[Al_aSi_bO_c]$……. **233**
Пасько П.А., Вакулин И.В., Мустафина З.Н. Латыпова Э.Р., Вакулина А.И. Изучение стабилизации переходного состояния образования 1,3-диоксанов по реакции Принса в присутствии группы цеолитов состава $Ca_x[H_2O]_yAl_aSi_bO_c$……. **235**

Пасько П.А., Вакулин И.В., Мустафина З.Н., Латыпова Э.Р., Вакулина А.И. Изучение стабилизации переходного состояния образования 1,3-диоксанов по реакции Принса в присутствии группы цеолитов состава $Al_aP_bO_c$……. **236**
Пичахчи В.В., Воробьева В.И., Чигиринец Е.Э., Трус И.Н. Анализ реакционной способности альдегидов на основе квантово-химических расчетов…… **237**
Плехович С.Д., Минасян Ю.В., Зеленцов С.В. Квантово-химическое моделирование реакции фотоокисления ацетилена нитросоединениями… **238**
Романова К.А., Галяметдинов Ю.Г. Теоретическое моделирование процессов переноса энергии в лантаноидсодержащих электролюминесцентных устройствах…… **239**
Смирнова А.М., Лапыкина Е.А. Исследование структурной нежесткости пара-н-пропилоксикоричной кислоты…… **240**
Талашок И.В., Воробьева В.И., Мотранюк Т.И., Чигиринец Е.Э. Квантово-химические расчеты структурных и энергетических параметров некоторых терпеновых соединений…… **241**
Федоров М.С., Лапыкина Е.А. Моделирование электронного спектра поглощения дансиламида методами TD-DFT…… **242**
Хазиева Д.А., Соловьева Е.В. Усиленное поверхностью комбинационное рассеяние диаминостильбена, адсорбированного на наночастицах коллоидного серебра…… **243**
Шагиева Л.С., Берестова Т.В. ИК-характеристики комплексов $[Ni({}^bL_1{}^bL_2)]$ (${}^bL_1$, ${}^bL_2$ - gly, *L*-ala, *DL*-val) ……. **245**
Шпилевая К.Е., Федоров М.С. Геометрические, электронные и энергетические характеристики Н-комплекса *n*-н-пропилоксикоричной кислоты с *n*-н-пропилоксифенилазопиридином…… **246**

СЕКЦИЯ 5. Физическая химия

Абросимова А.А., Чибунова Е.С., Волкова Т.В., Кумеев Р.С., Терехова И.В. Термодинамические и структурные характеристики комплексообразования сульфасалазина с циклодекстринами…….. **247**
Бородулина М.Л., Лелет М.И. Термохимия урановольфраматов цезия состава $Cs_4[(UO_2)_4(WO_5)(W_2O_8)O_2]$, $Cs_4[(UO_2)_7(WO_5)_3O_3]$…….. **248**
Брюзгина А.В., Урусова А.С., Черепанов В.А. Фазовые равновесия и структура сложных оксидов в системе Y-Fe-Co-O…… **249**
Зайцева К.С., Галкина М.С., Климова М.Н., Фомин В.М. О роли стерических и электронных факторов на реакционную способность 1,1'-диэтилферроцена, 1,1'-диацетилферроцена и 1,1'-дифенилфосфинферроцена в апротонных и гидроксилсодержащих растворителях по отношению к пероксиду водорода…….. **250**
Гамов Г.А., Хохлова А.Ю., Шарнин В.А. Коэффициенты межфазного распределения и изменения энергии Гиббса переноса пиридоксина из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель…….. **251**

Геворгян В.А., Зайцева К.С., Галкина М.С., Климова М.Н. Кинетика и механизм окисления ферроценилметанола пара-хиноном…… **252**
Гусарова Е.В., Шипилова А.С., Князева С.С. Физико-химические свойства преднизолона и гидрокортизон ацетата…… **253**
Дао Т.Н., Пуховская С.Г., Доманина. Е.Н., Ерзунов Д.А. Кислотно-основные равновесия и кинетика комплексообразования порфиринов с сильнодеформированной структурой…… **254**
Дицина О.Ю., Сырбу С.А. Диэлектрические свойства Н-комплексов на основе 4-н-гептилоксибензойной кислоты…….. **255**
Еремина Е.В, Адамова Л.В, Гржегоржевский К.В., Остроушко А.А. Влияние природы низкомолекулярной жидкости на сорбционные свойства нанокластерных полиоксометаллатов…… **256**
Завалишин М.Н., Гамов Г.А., Шарнин В.А. Протолитические и таутомерные равновесия пиридоксина в водно-диметилсульфоксидном растворителе……. **257**
Ильичёв А.С., Маркин А.В. Исследование термодинамических характеристик и физико-химических свойств ПАМА-С60 с различным содержанием фуллерена…….. **258**
Кадомцева А.В., Воротынцев А.В., Воротынцев В.М. Кинетика восстановления тетрахлорида германия водородом в присутствии вольфрама…….. **259**
Калмыков П.А., Клюев М.В. Сравнение свойств Pd, Rh, Pt – содержащих катализаторов в модельных реакциях гидродегалоидирования моногалогенбензолов…….. **261**
Киселева М.М. Конформационное многообразие криптофикса 2.2.2.ВВ и его комплексов с катионом K^+…… **262**
Ковтун Д.Н., Жила Р.С., Трошин П.А. Влияние содержания хлора в фуллерене C_{60} на его антиокислительные свойства…… **263**
Корышев Н.Е., Тукумова Н.В., Усачева Т.Р. Термодинамика комлексообразования аниона янтарной кислоты с ионом Co^{2+} в водно-этанольном растворителе…… **264**
Кос Р., Собечко И., Горак Ю., Сергеев В. Энтальпии образования производных этилового эфира 2-циано-3 (5-арил-2-фурил) акриловой кислоты в твердом состоянии…….. **265**
Кузьмина К.И., Усачева Т.Р., Хренова Т.М. Термодинамика молекулярного комплексообразования L-фенилаланина с 18-краун-6 и β-циклодекстрином в растворителе вода-этанол…….… **266**
Лебедева М.В., Яштулов Н.А., Зенченко В.О. Формирование и физико-химические свойства биметаллических полимерных нанокомпозитов…… **267**
Лебедев С.О., Калмыков П.А., Клюев М.В. Влияние природы растворителя и добавок щелочи на степень превращения хлорбензола в жидкофазном гидродегалоидировании…….. **268**

Макаров Э.М. Совместное применение методов РФЭС и СТМ для исследования процессов дезактивации металлических катализаторов…… **269**
Малик А.Л., Жила Р.С. Ингибирование инициированного окисления метилолеата фуллереном C_{60}…….. **270**
Маршалек А.С., Дибривный В.Н., Кочубей В.В. Термодинамические параметры растворения 5-(4-нитрофенил)-фуран-2-оксима в органических растворителях…… **271**
Михалевич А.П., Берестова Т.В. Структурные изомеры комплексов $[Co(^bL)_2(H_2O)_2]$ и $[Co(^bL)_3]$ (^bL = gly, *S*-ala, *R*,*S*-val) …… **272**
Мурзакова Л.И., Борисова Н.С., Зимин Ю.С. Молекулярные комплексы α- и β-циклодекстринов с 4- и 5-аминосалициловыми кислотами…… **273**
Нугуманова Э.Ф., Шарипова Г.М., Сафарова И.В. Реакционная способность фуллерена в качестве ингибитора окисления этилбензола…. **274**
Панкратова А.П., Борисова Н.С., Зимин Ю.С. Изучение кинетики окисления урацила и его производных озон-кислородной смесью в водной среде…… **275**
Петрова А.В., Гарифуллина Г.Г. Новые замещенные фенолы как ингибиторы окисления 1,4-диоксана…… **276**
Полонецкий Д.А., Беляев С.Н. Исследование деградации тонкой пленки SiO_2, нанесенной на кристаллы KDP…… **278**
Працкова С.Е. Моделирование равновесий с участием оксидно-фторидных расплавов системы Na, Ca // O, F…… **279**
Рожкова С.О. Компьютерное моделирование диффузии CO_2 в цеолите NaA **280**
Рудик В.В., Урусова А.С., Черепанов В.А. Сложные оксиды $Sr_{3-z}Y_zFe_2O_{7-\delta}$: кристаллическая структура и свойства…… **281**
Саутина Н.В., Шарипова Д.Р., Галяметдинов Ю.Г. Влияние концентрации ПАВ на размер частиц в микроэмульсионных и жидкокристаллических системах на основе лецитина…….. **282**
Синьков И.Ю., Быков Е.С., Копытин К.А. Термодинамика адсорбции органических соединений бислоем «жидкий кристалл – β-циклодекстрин» на межфазной границе «газ – твердое тело»…… **283**
Сороколетова Н.А., Беляев С.Н. Исследование влияния тепловых и временных факторов на толщину тонкой пленки SiO_2, нанесенной на кристаллы KDP……. **284**
Терехина А.В., Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Зайцев С.Д. Калориметрическое изучение 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата и соответствующего полимера…… **285**
Тогашаров А.С., Шукуров Ж.С. Изучение диаграммы растворимости системы хлорат кальция – нитрат моноэтаноламмония – вода…… **286**
Тугарёва Д.А., Капралова Т.С., Кураева Ю.Г., Онучак Л.А. Термодинамика сорбции органических соединений композиционным сорбентом «супрамолекулярный жидкий кристалл – ацетилированный β-циклодекстрин»…… **287**

Филиппова А.А., Знойко С.А., Вашурин А.С. Роль pH среды при формировании H-, J- и T-ассоциатов сложно-замещенных производных фталоцианина кобальта в водных средах……. **288**
Хабарова Е.В., Маркин А.В., Ларина В.Н., Смирнова Н.Н. Термохимические свойства адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы… **289**
Хайруллин А.Р., Симонова М.А., Замышляева О.Г. Диэлектрические и механические характеристики пленок полимерных композиций ПММА-ПФГ с различным содержанием ПФГ…… **290**
Хренова Т.М., Усачева Т.Р. Термодинамика комплексообразования глицил-глицил-глицина с ионом меди (II) в растворителях вода-этанол и вода-диметилсульфоксид……. **291**
Любимова К.С., Шарипова Г.М., Сафарова И.В. Инициированное окисление 1,4-диоксана в присутствии добавок фуллерена C_{60}…… **292**
Шипилова А.С., Гусарова Е.В., Князева С.С. Физико-химические свойства витаминов группы В……. **293**
Шукуров Ж.С., Тогашаров А.С. Дефолиант, обладающий физиологической и инсектицидной активностью……. **294**

СЕКЦИЯ 6. Прикладные исследования и материалы

Аетов А.У., Усманов Р.А., Габитов Р.Р., Мазанов С.В. Экспериментальное исследование процесса сверхкритического водного окисления в периодическом и проточном режимах…… **296**
Аникина Е.Н., Буров А.В.,Чешкова А.В., Логинова В.А. Экологические и экономические преимущества ферментативных технологий котонизации отходов льнопроизводства……. **297**
Арнт О.В., Жакина А.Х., Амирханова А.К. Сорбционные свойства новых магнитоактивных материалов на основе полимерного комплекса гумата с поливиниловым спиртом……. **298**
Асхабова З.А. Изучение процессов придания текстильным материалам бактерицидных свойств…… **299**
Березина И.С. Сферопластики на основе полидиметилсилоксана и полых стеклянных микросфер……. **300**
Василец Е.П., Жакина А.Х., Рапиков А.Р. Минерально-магнитные сорбенты для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов…….. **301**
Венкова М.А., Венкова С.И., Чалков Н.О. Получение сосновых масел для парфюмерных и клининговых средств…… **302**
Веселова А.С., Гагаринов П.С., Анисимова С.В., Емельянов Д.Н. Влияние водорастворимых акриловых полимеров на процессы схватывания и твердения строительного гипса……. **303**
Вишневский В.Ю, Макух Т.А., Мизюнский А.И., Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Савоськин М.В. Соинтеркалаты нитрата графита с органическими соединениями для получения углеродных наноматериалов.. **304**

Гараев А.А., Проскурина В.Е., Галяметдинов Ю.Г. Регулирование агрегативной и седиментационной устойчивости дисперсных систем гибридными нанокомпозитами…….. **305**
Геранина А.М., Захарычев Е.А., Семчиков Ю.Д. Полимерные радиопоглощающие материалы на основе углеродных нанотрубок для крайне высокочастотного диапазона…… **306**
Гончаров А.С. Электрические свойства синтактных пенопластов с полым углеродным наполнителем и связующим эпоксидной смолой…… **307**
Григорьева А.И. Сравнительный анализ сорбционной активности алюмосиликатов по отношению синтетических красителей разных классов. **308**
Дмитриева М.В., Федотова Т.В., Венкова С.И. Выделение и концентрирование ситостерина из кубовых остатков целлюлозно-бумажного производства…….. **309**
Думенко М.С., Беспалов А.В. Стабилизация наночастиц серебра полигексаметиленгуанидин гидрохлоридом в водных растворах…… **310**
Железнякова А.А. Диэлектрические свойства композиции на основе полидиметилсилоксана наполненного оксидом титана в СВЧ-диапазоне…. **311**
Зеленкова Т.С. Сублимационная печать по тканям различной природы….. **312**
Кабина М.А., Захарычев Е.А. Разработка водостойких клеев на основе поливинилацетатной дисперсии……. **313**
Канунов А.Е., Шушунов А.Н. Получение и люминесценция α-$KMgPO_4$:Er/Yb……... **314**
Киреева Ю.Г. Регулирование электрических свойств композиций на основе полидиметилсилоксана введением оксида галлия Ga_2O_3…… **315**
Комшина М.Е., Князев А.В., Жидков А.В. Структура и функциональные особенности “Thermophysical database”…… **316**
Конкина А.В., Волкова А.В. Коллоидно-химические основы получения алюмооксидной керамики…… **317**
Кошевая Е.Д., Волкова А.В. Перспективы использования золь-гель метода для получения функциональных материалов на основе нанопорошка алюмомагниевой шпинели…… **319**
Кудайберген Г.К., Жакина А.Х., Аккулова З.Г., Амирханова А.К. Получение ферромагнитной жидкости…… **320**
Кузьмин И.А., Черепова Ю.А., Вашурин А.С. Гетерогенные катализаторы процессов превращения меркаптанов в дисульфиды…….. **321**
Кузякин Н.О., Мюнц А.А., Гунько Ю.Л. Зависимость показателя электропроводности полианилина на пористых полимерных основах от условий синтеза…… **322**
Лысич Д.В., Зеленцов С.В. Оптимизация состава фоторезиста при помощи теории параметра растворимости…… **323**
Майлин М.В. Исследование гидродинамики смешения углеводородных потоков при производстве высокооктанового бензина…… **324**

Михайлов Д.А., Захарова А.А., Орлова А.И., Болдин М.С., Белкин О.А., Сахаров Н.С., Шотин С.В., Нохрин Н.В., Чувильдеев В.Н. Возможности получения гибких, пластичных керамических материалов на основе минералоподобных структур силикатного и фосфатного характера. Моделирование, получение, изучение механических, физических и химических свойств……. **325**

Мыльникова А.А., Чуркина А.Н., Гуленова М.В. Некоторые аспекты исследования окислительной системы: три-*трет*-бутоксиванадил – пинанилгидропероксид……. **326**

Нуриахметова З.Ф., Биглова Р.З. Противоизносные свойства серосодержащих продуктов модификации пипериленовой фракции……. **327**

Нуриахметова З.Ф., Биглова Р.З. Влияние продуктов осернения пипериленовой фракции на солюбилизирующее действие бис-олигоизобутенилсукцинимида…….. **327**

Одинцова Л.С., Малышева К.А., Антонова А.С., Носкова Ю.В. Получение наночастиц серебра в растворе и на белковых волокнах…… **328**

Пенькова А.В., Савон Н.А., Дмитренко М.Е., Плиско Т.В., Ермаков С.С. Структурные и физико-химические особенности мембран на основе поливинилового спирта, модифицированного фуллеренолом…… **329**

Попкова Ю.С. Селективность действия поверхностно активных веществ в дисперсиях алюмосиликатов…….. **330**

Прохорова А.А., Авакова Е.О., Кузьменко В.А. Исследование влияния ПАВ на размеры частиц эмульсий…… **331**

Радбиль В.А., Венкова С.И., Новоселов А.С. Получение канцерогенно-безопасных масел-пластификаторов методом селективной очистки побочных продуктов нефтепереработки…….. **332**

Савина Е.И., Колчкова Е.С., Венкова С.И. Получение ультрасветлых эфиров канифоли…… **333**

Савон Н.А., Пенькова А.В., Дмитренко М.Е., Кузьминова А.И., Ермаков С.С. Мембраны со смешанной матрицей на основе поливинилового спирта, модифицированного углеродными частицами…… **334**

Сазанова Т.С., Богачева К.В., Мочалова А.Е., Воротынцев И.В. Особенности распределения структурных единиц поверхности полимерных композиций на основе хитозана и акрилонитрила по данным атомно-силовой микроскопии…… **335**

Салиханова Д.С., Агзамходжаев А.А., Эшметов И.Д., Агзамова Ф.Н. Очистка хлопковых масел модифицированным бентонитом Узбекстана… **336**

Сафаров Е.Т. Полимерное связующее гранулирования молибденитового концентрата…… **337**

Силантьева А.Д., Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С. Экономичная технология очистки растительного масла от примесных ингредиентов с использованием гранулированных минеральных сорбентов…… **339**

Соловьева Е.Л., Зайцева А.О., Исполатова Г.С. Применение текстильных материалов в качестве основы депо-носителей…….. **340**
Спиричев С.А., Эйсфельд К.Ю., Леденев С.М. Синтез серосодержащих присадок к смазочным материалам на основе хлорпарафинов……. **341**
Степашин И.Е. Визуализатор двухмикронного лазерного излучения…….. **342**
Фатыхова Л.А., Романова С.М. Исследование синтеза новых полимерных композиций…… **343**
Цзы Янь С., Буланов Е.Н., Половинкина Е.О., Ладёнков И.В. Новое удобрение на основе химически модифицированного гидроксиапатита….. **344**
Шамсуддинова Э.Г. Защита шерстяного волокна от УФ – излучения……. **345**
Шарипов М.С. Исследование формирования микроструктур композитов на основе окисленного крахмала и водорастворимых полимеров…… **346**
Шведова М.А., Волкова А.В. Получение формованных материалов на основе системы Y_2O_3-Al_2O_3 с использованием золь-гель технологии…….. **347**
Шипилова А.С., Князев А.В., Гусарова Е.В. Идентификация и определение степени полимеризации инулина с использованием MALDI-TOF масс-спектрометрии……. **348**
Шлыкова А.Г. Использование отечественных полимеров в заключительной отделке текстиля…… **349**
Щавлев М.П., Сокушева И.С. Исследование влияние ТВВ на деформационные свойства полиэфира…… **350**
Эшметов Р.Ж., Эшметов И.Д., Бухоров Ш.Б., Агзамходжаев А.А Обезвоживание нефтяного шлама Ферганского нефтеперерабатывающег завода Узбекистана методом деэмульгирования…… **351**
Яфарова Л.В, Числова И.В., Пивоварчик А.С. Исследование стабильности железосодержащих катализаторов с перовскитоподобной слоистой структурой в реакции углекислотной конверсии метана и процессе Фишера – Тропша……. **352**

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

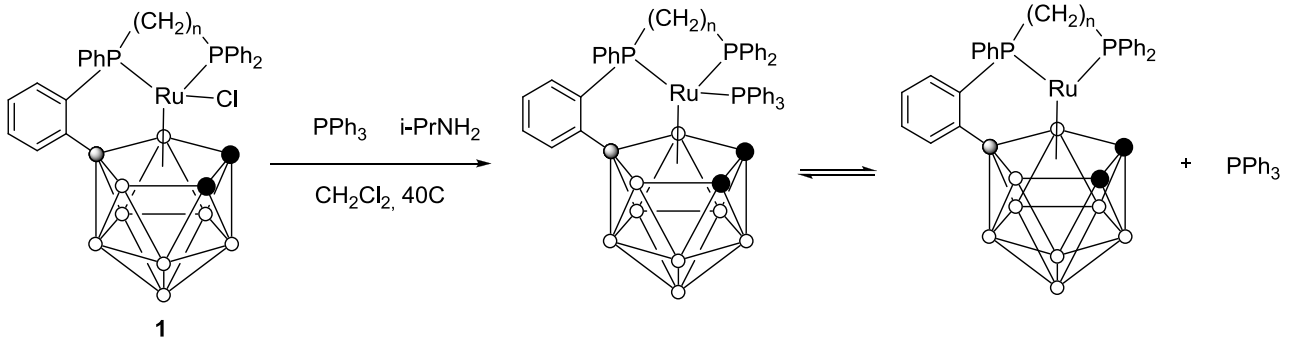
Восстановление карборановых комплексов Ru(III) алифатическими аминами как способ получения новых рутенакарборанов

Агафонова К.С., Гришин И.Д.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

Металлокомплексы переходных металлов на основе нидо-карборанового лиганда η^5-7,8-$C_2B_9H_{11}$ обладают исключительными свойствами и активно используются в катализе контролируемой радикальной полимеризации и других органических реакций. Исследование механизма каталитических превращений и выявление истинных катализаторов реакций является важным инструментом, позволяющим вести поиск новых, более эффективных катализаторов.

В плане изучения механизма контролируемой радикальной полимеризации под действием систем на основе карборановых комплексов рутения Ru(III) было изучено их взаимодействие с алифатическими аминами, выступающими сокатализаторами отмеченного процесса. Установлено, что при взаимодействии рутенакарборанов вида [3-Cl-3,3,8-{$Ph_2P(CH_2)_nPPh$-μ-(C_6H_4-*орто*)}-клозо-3,1,2-$RuC_2B_9H_{10}$] **(1)**, содержащих в своей структуре дифосфиновые лиганды (n=2-5), с алифатическими аминами в среде бензола и хлористого метилена образуются новые карборановые кластеры рутения (II). Образование соединенгий двухвалентного рутения свидетельствует о том, что амин выступвет в роли восстановителя.

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

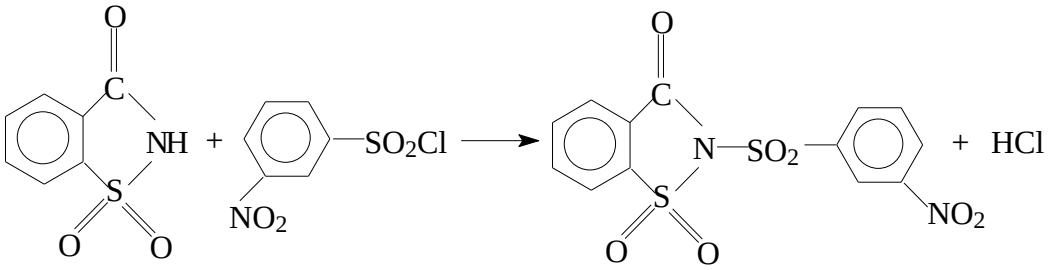


Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект 15-33-20640_мол_а_вед).

Прогнозирование биологической активности продуктов сульфонилирования сахарина и пролина

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

Несмотря на то, что сахарин (имид *орто*-сульфобензойной кислоты) относится к ксенобиотикам, а пролин (пирролидин-α-карбоновая кислота) является важнейшим структурным компонентом природных белков, эти соединения имеют характерную общую особенность химической структуры: они содержат иминогруппу >NH. В связи с этим они способны участвовать в ацилировании, в ходе которого иминный водород замещается на фрагмент карбоновой (или сульфоновой) кислоты. В качестве примера ниже представлена реакция сахарина с хлорангидридом 3-нитробензолсульфоновой кислоты.



В настоящей работе нами выполнена первичная оценка биологической активности исходных аминосоединений и продуктов их сульфонилирования на основании критериев Липински. Для прогнозирования биоактивности использовали встроенную процедуру *QSAR Properties* лицензионного пакета *HyperChem 7.52*. Выполнялся расчет таких дескрипторов исследуемых молекул, как молекулярная масса, молекулярный объем, липофильность (*logP*), рефракция, поляризуемость, энергия водородной связи. Расчеты показали, что молекулярные массы сахарина, пролина и их 3-нитробензолсульфопроизводных не превышают 500 а.е.м., что отвечает критериям Липински. Липофильность сульфонильных производных существенно ниже исходных иминов и составляет в случае сахарина и его производного 0,43 и -1,88, а в случае пролина -0,14 и -2,79 соответственно. Как видно, введение в структуру исходных молекул 3-нитробензолсульфонильного фрагмента усиливает их гидрофильные свойства. Число доноров водородных связей (т.е. связей –O–H, >N–H) у всех объектов не превышает 2, а число функциональных групп, содержащих акцепторы водородных связей, как показал выполненный расчет, составляет от 3 до 8, что также соответствует критериям Липински.

Таким образом, первичная оценка биологической активности позволяет рассматривать сахарин и пролин как перспективные объекты для изучения кинетики реакций ацильного переноса с их участием.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ.

Реологические характеристики растворов хитозана в смесях уксусная кислота-вода-глицерин

Аллаяров И.Р., Шульга А.А., Базунова М.В.
Башкирский государственный университет, Уфа

Для получения гелеобразных упруго-вязких систем на основе ХТЗ и его производных, нами выбран подход, заключающийся в формировании дополнительной сетки физических связей за счёт введения низкомолекулярного модификатора – глицерина, способного образовывать межмолекулярные водородные связи с макромолекулами ХТЗ. Реологические измерения растворов ХТЗ проводили на модульном динамическом реометре HaakeMarsIII при 25^0С.

Таким образом, структурообразование ХТЗ в смешанном растворителе уксусная кислота-вода-глицерин сопровождается формированием дополнительной сетки физических связей, узлами которой служат агрегаты макромолекул ХТЗ и способствует более раннему формированию упруго-вязких свойств, что в итоге находит свое отражение в некоторых физико-механических свойствах пленок, сформированных из такого раствора.

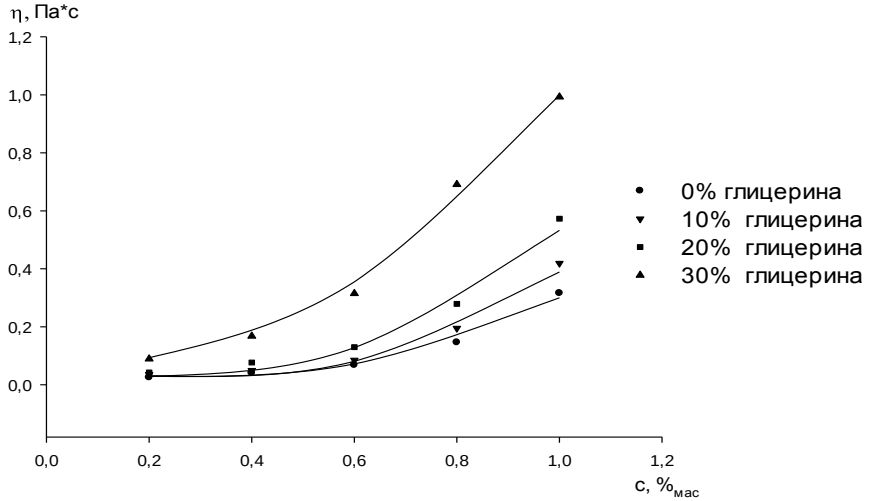


Рис. 1. Зависимость вязкости растворов ХТЗ в смесях уксусная кислота-вода-глицерин по сравнению с растворами ХТЗ в уксусной кислоте от концентрации полимера, концентрация уксусной кислоты 1 %.

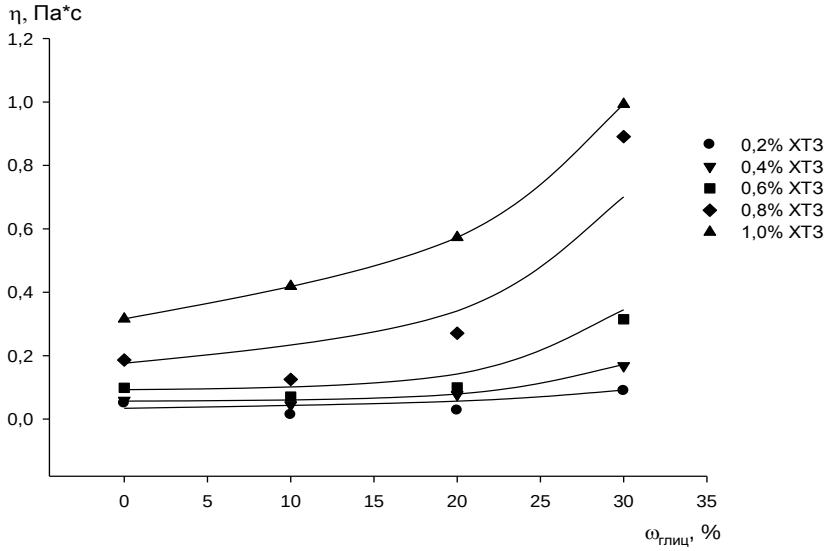


Рис. 2. Зависимость вязкости растворов различных концентраций ХТЗ в смесях уксусная кислота-вода-глицерин от содержания глицерина, концентрация уксусной кислоты 1 %.

Особенности синтеза полистирола в присутствии высокомолекулярных алкоксиаминов на основе нитронов различного строения

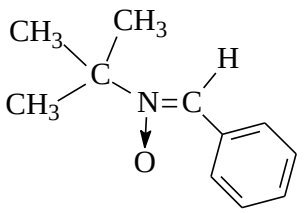
Алыева А.Б., Колякина Е.В.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: kelena@ichem.unn.ru

Среди методов контролируемой радикальной полимеризации в условиях обратимого ингибирования с участием нитроксильных радикалов простым и изящным является способ формирования нитроксильных радикалов *in situ* на основе нитронов. Данное направление позволяет синтезировать полимеры с заданными молекулярно-массовыми характеристиками, составом и архитектурой для широкого круга мономеров [1, 2].

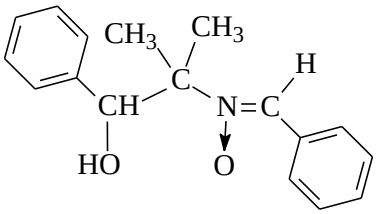
Нами исследована радикальная полимеризация стирола в присутствии высокомолекулярных алкоксиаминов **3** различной молекулярной массы, полученных на базе нитронов **1** и **2**.

Показано, что полимеризация в присутствии алкосиаминов на основе нитрона **1** происходит в контролируемом режиме. Наблюдается постоянная скорость процесса, линейный рост молекулярной массы с конверсией, при этом полимеры характеризуются полидисперсностью 1.26-1.39.

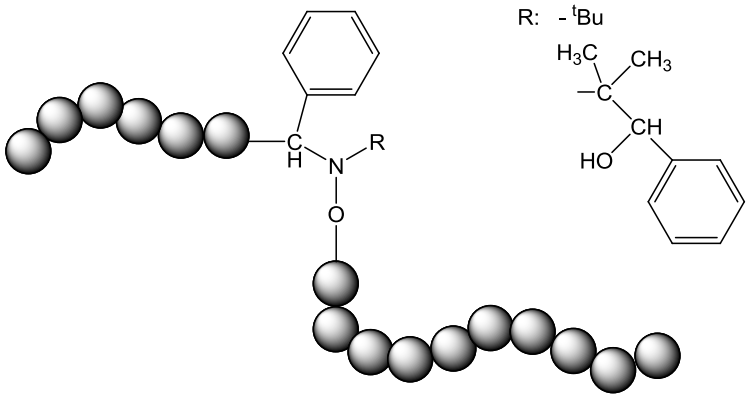
Выявлено, что структура высокомолекулярных алкокси-аминов играет одну из превалирующих ролей в полимеризации. Так синтез полимеров с участием алкоксиаминов на основании нитрона **2** реализуется с более высокими скоростями, но коэффициенты полидисперсности синтезированных образцов существенно возрастают. Установлено, что с ростом молекулярных масс алкоксиамнов несколько повышается скорость процесса, но при этом теряется контроль над молекулярно-массовыми характеристиками полимеров.



1



2



3

Схема

Работа выполнена в рамках задания Минобрнауки России (проект № 736) и Российского фонда фундаментальных исследований (пр. № 14-03-00064).

Список литературы

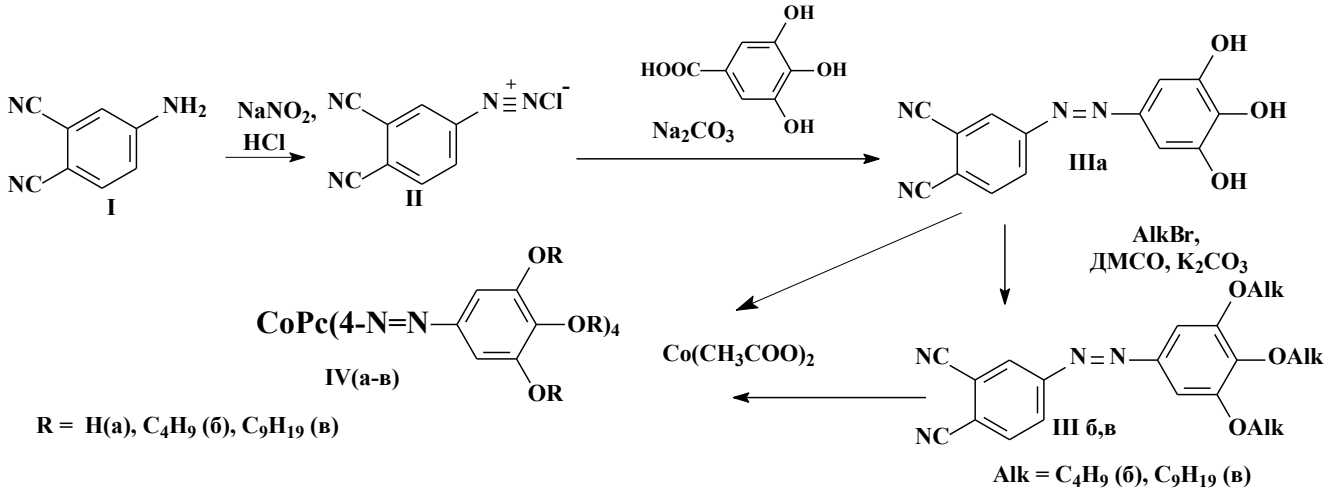
[1] Колякина Е.В., Гришин Д.Ф. // Успехи химии. 2009. Т. 78. С. 579.
[2] Sciannamea V., Jérôme R., Detrembleur C. // Chem. Rev. 2008. V.108. P. 1104.

4-[(Z)-три(R)оксидиазенил]фталонитрилы и фталоцианины кобальта на их основе

Антонов Д.С., Тихомирова Т.В., Шапошников Г.П.
НИИ МГЦС Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново
E-mail: tararjkina@mail.ru

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования по синтезу фталонитрилов, содержащих в своем составе азогруппы и фрагменты галловой кислоты и фталоцианинов кобальта (CoPc) на их основе.

Диазотированием 4-аминофталонитрила (I) получена соответствующая соль диазония (II), которая без выделения использована для азосочетания с галловой кислотой. Затем на основе 4-[(Z)-тригидроксидиазенил]фталонитрила (IIIа) с привлечением реакций О-алкилирования синтезированы замещенные фталонитрилы (IIIб,в).



Темплатной конденсацией синтезированных нитрилов (III а-в) с ацетатом кобальта в присутствии мочевины при температуре 190-195 ^{o}C получены соответствующие комплексы кобальта (IV а-в).

Идентификация полученных соединений проведена с привлечением современных физико-химических методов.

Выявлено, что все комплексы обладают растворимостью в ДМФА, а введение в заместитель R алкильных фрагментов придает Pc способность растворятся в хлороформе, хлористом метилене.

Показано, что в электронных спектрах поглощения как фталонитрилов (IIIа-в), так и соответствующих фталоцианинов (IVа-в) в области 330-350 нм наблюдается интенсивная полоса поглощения, вызванная электронными переходами в системе сопряжения азокрасителя. Кроме того, для комплексов (IVа-в) зафиксирована Q-полоса в области 699-703 нм.

Изучены электронные спектры поглощения синтезированных соединений. Определено, что в органических растворителях комплексы находятся преимущественно в ассоциированной форме.

Работа выполнена в соответствие с государственным заданием Министерства образования и науки РФ.

Аминосодержащие полиалкилакрилатные присадки для повышения эффективности депарафинизации масляных фракций

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

Низкотемпературная растворная депарафинизация масляных фракций является одной из стадий производства нефтяных базовых масел, применяемой для снижения их температуры застывания. Увеличение эффективности этого процесса может быть достигнуто путем введения специальных добавок - модификаторов структуры парафинов. Воздействуя на процесс кристаллизации высших *н*-парафинов, модификаторы структуры могут значительно увеличивать скорость фильтрования, повышать выход депарафинированного масла и уменьшать содержание масла в гаче.

Целью данной работы было исследование влияния введения аминосодержащих звеньев в состав полимеров высших алкилакрилатов на их эффективность в качестве добавок при растворной низкотемпературной депарафинизации масляных фракций.

Испытания присадок проводились на масляной вязкой фракции ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» (ВФА), имеющую температуру застывания ($T_з$) 34 ^oC.

Эффективность полученной присадки (образец А-3) сравнивалась с несодержащим аминогрупп полиалкилакрилатом (образец А-1) и зарубежной поли(мет)акриловой присадкой «Viscoplex 9-303» (V 9-303), широко применяемой за рубежом в качестве добавки для повышения эффективности процесса депарафинизации (таблица 1).

Таблица 1. Влияние введения присадок на депарафинизацию масляных фракций ВФА и СВФЛ.

Фракция масла	Присадка	Время филь-трования, с	Параметры масла			Параметры гача	
			Выход, %	ИВ	Тз, °С	Тпл, °С	ОМ, %
ВФА	-	45	87.1	62.5	-12	50.8	44.5
	А-1	10	90.8	59.9	-10	53.4	27.0
	V 9-303	12	89.7	59.3	-11	52.3	35.7
	А-3	14	93.7	62.2	-12	53.9	21.1

Таким образом, проведенные исследования показали, что введение аминосодержащих звеньев в полиалкилакрилатные присадки повышают эффективность процесса депарафинизации – увеличивается выход масел без ухудшения их качества.

Модификация хитозана сополимеризацией с синтетическими мономерами

Богачева К.В.[1], Мочалова А.Е.[1], Смирнова Л.А.[1], Воротынцев И.В.[2], Сазанова Т.С.[2]

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

[2]Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия

e-mail: k.v.bogacheva@mail.ru

Актуальной задачей современного материаловедения является создание биоразлагаемых полимерных материалов многофункционального назначения. Благодаря комплексу уникальных свойств перспективным сырьем для создания таких композиций является мукополисахарид хитозан (ХТЗ). Широкому применению ХТЗ в технологических процессах препятствуют его недостатки: высокая гидрофильность, кристалличность и низкие физико-механические характеристики материалов на его основе. Существенное улучшение свойств ХТЗ может быть достигнуто путем привитой сополимеризации с виниловыми мономерами.

Целью настоящей работы являлось получение привитых сополимеров ХТЗ с акрилонитрилом (АН) и стиролом (СТ), изучение кинетических закономерностей сополимеризации, структуры сополимеров, теплофизических и физико-механических свойств материалов на их основе.

Привитые сополимеры ХТЗ с АН и СТ получали радикальной сополимеризацией с использованием соли кобальта (III) в качестве инициатора. Кинетику сополимеризации изучали хроматографическим анализом остаточного мономера. Структуру сополимеров изучали методами ИК-Фурье спектроскопии (ИК) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Пленочные

материалы на основе сополимеров получали из соответствующих растворов методом полива. Физико-механические свойства пленок - относительную деформацию ε (%) и разрушающее напряжение σ (МПа) - определяли на универсальной испытательной машине Zwick Z005 (Германия).

Установлено, что соли кобальта (III) являются эффективными инициаторами радикальной сополимеризации ХТЗ с синтетическими мономерами. Эффективность прививки АН на ХТЗ составила 98,5%. С помощью АСМ был исследован микрорельеф поверхности композитов. Структура поверхности образцов не является плотно упакованной, что позволяет видеть индивидуальные структурные единицы (зерна), формирующие пленку. Физико-механических свойства образцов превосходят свойства исходного ХТЗ. Исследование теплофизических свойств показало, что рабочая температура полученных материалов находится в диапазоне вплоть до 200°С, а затем сополимеры подвергаются термодеструкции.

Авторы выражают благодарность Москвичеву А.А. за регистрацию спектров термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной санирующей калориметрии (ДСК).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант 15-19-10057.

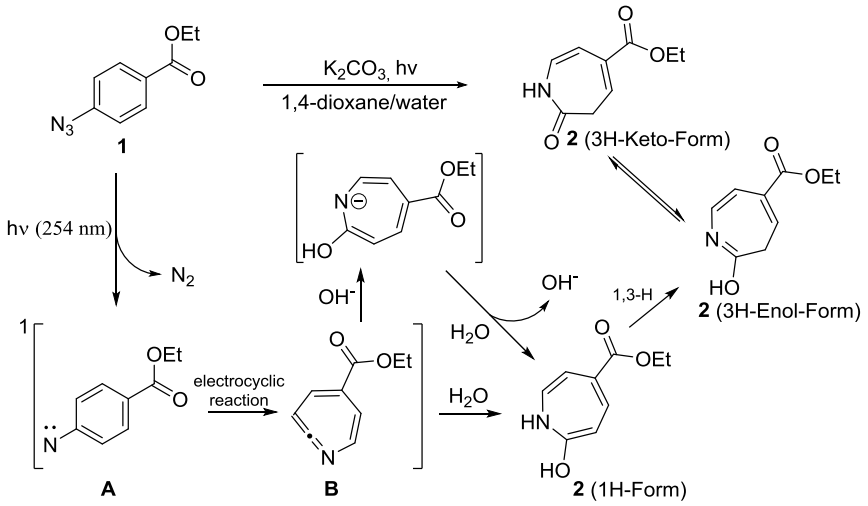
Фотохимический метод синтеза 2-оксо-3Н-азепинов

Большаков Д.Э., Джонс Д.Ю, Будруев А.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

Азепины и их производные, являются ключевыми структурными фрагментами широкого ряда биологически активных соединений природного и синтетического происхождения и находят разнообразное применение в химии, медицине и фармакологии. Целью данной работы является повышение селективности ранее используемых подходов к фотохимическому синтезу 2-оксо-3Н-азепинов, на примере этилового эфира 4-азидобензойной кислоты **1**.

Установлено, что при провидении фотолиза **1** в смеси 1,4-диоксан/вода с добавкой карбонатов или ацетатов щелочных металлов, *in situ* образующийся замещенный 1,2-дидегидроазепин **B** вступает в реакции нуклеофильного присоединения с водой или гидроксид-анионом, который образуется при диссоциации солей. Основным продуктом данной реакции является 5-карбоэтокси-2-оксо-3Н-азепин **2**. В отсутствии K_2CO_3, так же идет образование **2**, но с меньшими выходами, за счет образования побочных продуктов в существенных количествах. Это подтверждает влияния добавки солей на повышение селективности реакции образования **2**. Следует отметить, что смена растворителя на этанол в присутствии K_2CO_3, привела к уменьшению **2**, за счет конкуренции двух нуклеофилов (этанола и воды) в фотолитической смеси и

образования, как **2**, так и 5-карбоэтокси-2-этокси-3Н-азепина – продукта нуклеофильного присоединения этанола к **B**.



Синтезированный **2** выделен методом колоночной хроматографии на силикагеле в элюенте: CCl_4/1,4-диоксан (5:1,v/v) и охарактеризован методом масс-спектрометрии на приборе Thermo Electron Trace GC UltraDSQ II (прямой ввод).

Комплексное соединение 6-метилурацила с яблочным пектином: получение и биологическая активность

Борисова Н.С., Зимин Ю.С.
Башкирский государственный университет, Уфа
E-mail: ZiminYuS@mail.ru

В настоящее время 6-метилурацил используется в терапии многих заболеваний, в том числе язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки. Данное соединение стимулирует репаративную регенерацию экспериментальных язв желудка, ускоряет процессы клеточной регенерации в ранах, приводит к росту, грануляционному созреванию ткани и эпителизации. Природный полисахарид пектин также используется для лечения и профилактики различных заболеваний желудочно-кишечного тракта. Поэтому немалый интерес вызывает получение комплексного соединения 6-метилурацила с яблочным пектином и исследование его противоязвенной активности.

Ранее нами было установлено, что комплексное соединение 6-метилурацила с пектином имеет состав 1:1 (по методу Жоба), т.е. на одно дисахаридное звено биополимера приходится одна молекула 6-метилурацила. Была изучена температурная зависимость константы устойчивости (К) данного комплексного соединения (табл. 1).

Таблица 1. Зависимость константы устойчивости комплексного соединения от температуры.

Т, К	296	303	313	323
$K \cdot 10^{-4}$, л/моль	13 ± 2	10 ± 1	6 ± 1	4.5 ± 0.6

Показано, что выход комплекса зависит от начальных условий реакции комплексообразования (температуры, времени взаимодействия и соотношения концентраций 6-метилурацила и пектина). На основании полученных результатов была разработана методика синтеза исследуемого соединения с выходом 92 – 96%.

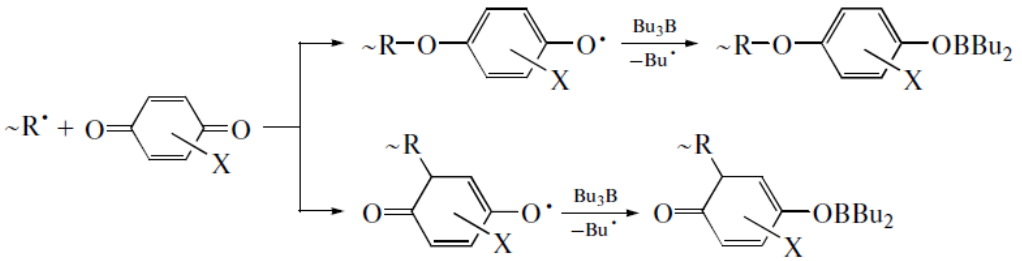
Исследование противоязвенной активности комплекса 6-метилурацила с яблочным пектином показало, что данное соединение уменьшает количество язв слизистой оболочки желудка крыс, вызванных индометацином, по сравнению с контролем (вода) и препаратом сравнения (6-метилурацил) на 41% и 29%, соответственно. Важно отметить, что рассматриваемое комплексное соединение относится к 4 классу опасности (малоопасные вещества).

Работа выполнена при поддержке проекта № 4.299.2014/K, исполняемого в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации в сфере научной деятельности, гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект 14-03-97026 р_поволжье_а) и гранта Республики Башкортостан для молодых ученых и молодежных научных коллективов.

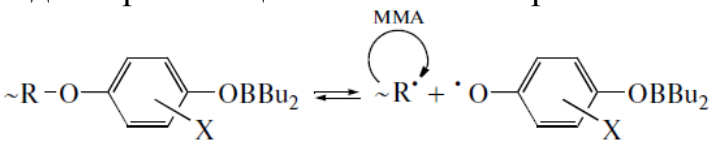
Влияние концентраций три-*н*-бутилбора и *п*-хинона на протекание процесса полимеризации метилметакрилата

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

Три-*н*-бутилбор (ТНББ) в условиях радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА) снимает ингибирующее действие *п*-хинонов в соответствии со схемой [1]:



Образование на конце полимерной цепи ароматических борсодержащих фрагментов приводит к реализации механизма обратимого ингибирования:



Введение ТНББ и ТНББ совместно с *п*-хиноном не влияет на начальную скорость полимеризации. Различия в скорости процесса проявляются, начиная с 10% конверсии, и связаны со строением *п*-хинона. При этом в случае более замещенных дурохинона (ДХ) и антрахинона (АХ) скорость полимеризации выше, чем в случае *о*-ксилохинона (КХ) и нафтохинона (НХ). Использование пониженных концентраций компонентов инициирующей системы: 0.02 мол.% динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК), 0.2 мол.% ТНББ и 0.02 мол.% *п*-хинона способствует существенному различию в кинетике полимеризации ММА по сравнению с ходом кинетических кривых полимеризации при использовании 0.1 мол. % ДАК, 0.8 мол. % ТНББ и 0.25 мол. % *п*-хинона, в частности появлению гель-эффекта.

Особенности полимеризации ММА в присутствии системы ТНББ - *п*-хинон определяются ингибирующим действием хинона, а так же направлением взаимодействия последнего с радикалом роста. Так ДХ и АХ взаимодействуют с радикалом роста преимущественно по С=О связи, но при этом часть *п*-хинона не встраивается в полимерную цепь. КХ и НХ встраиваются в полимерную цепь полностью по двум направлениям. Данные выводы согласуются с молекулярно-массовыми характеристиками полиметилметакрилата.

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.

Органонеорганические композиты для биоматериалов

Буланов Е.Н.[1], Силина Н.Е.[1], Блохина А.Г.[1], Лелет М.И.[1], Ладёнков И.В.[2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*
[2]*ОАО «НПП «Салют»*
E-mail: bulanoven@yandex.ru

Лечение дефектов костных тканей является актуальной медицинской и социальной проблемой. Важным направлением для создания имплантатов является получение новых биорезорбируемых композиционных материалов с заданными свойствами на основе биополимера хитозана (ХТЗ) и биоактивной добавки – синтетического гидроксиапатита (ГА) в виду их высокой биосовместимости, а также хороших остеокондуктивных и остеоиндуктивных свойств.

Образцы композитов получали при введении ГА (5 - 40 мас. %.) в растворы ХТЗ (3 мас.% в 1,2 % CH_3COOH) при тщательном перемешивании. Пленки получали методом полива из гомогенизированных водных дисперсий ХТЗ+ГА на стеклянную подложку, сушили до постоянной массы при 70 ^{0}С.

Фазовый состав композитов определяли методом порошковой рентгенографии с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра

Shimadzu XRD 6000. Изучение поведения композитов при нагревании проводили на термоанализаторе Shimadzu DTG-60H при скорости нагрева 10 К/мин в интервале температур 298-670 К.

Как показали проведенные эксперименты, введение ГА снижает кристалличность ХТЗ и приводит к его аморфизации (Рис. 1а). Из анализа ДСК-кривых образцов (Рис. 1б) следует, что добавление ГА приводит к снижению температуры размягчения и повышению температуры разложения ХТЗ.

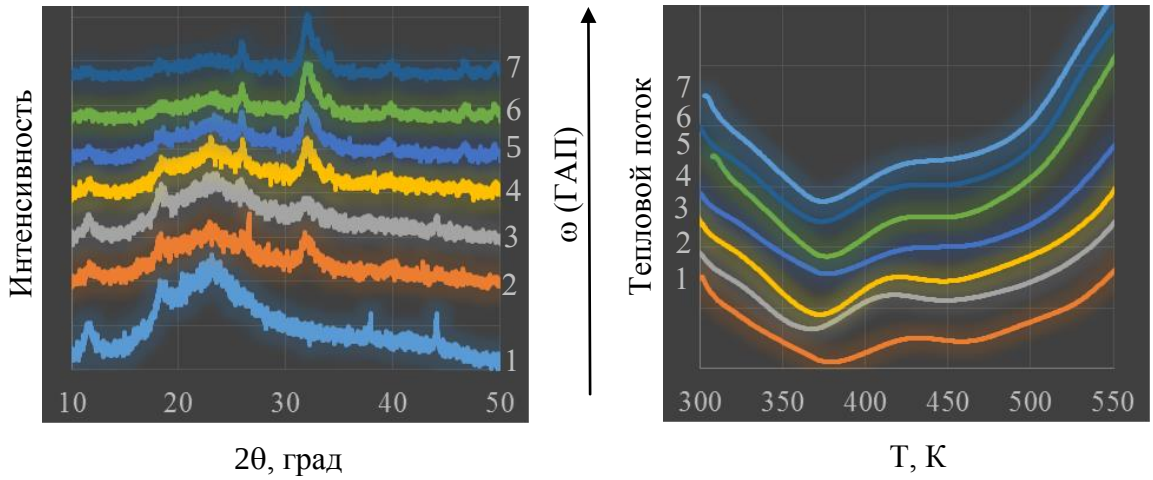


Рис. 1. Рентгенограммы (а) и термограммы (б) композитов ХТЗ с содержанием ГА 0% (1), 5% (2), 10% (3), 15% (4), 20% (5), 30% (6) и 40% (7) .

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (НИИ химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского). Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-60172 мол_а_дк.

Окисление высших алканов и их монохлорпроизводных кислородом воздуха

Бурцев А.А., Фролова А.С., Зотов Ю.Л.
Волгоградский Государственный Технический Университет, Волгоград
E-mail: sahkooooo@mail.ru

В литературе описано окисление кислородом воздуха хлорпарафинов [1].

Известно, что окислительная модификация повышает пластифицирующие свойства хлорпарафинов в полимерных композициях в результате образования высших хлорированных жирных кислот и спиртов [2]. Однако систематизированные данные по изучению процесса окисления индивидуальных высших хлорированных углеводородов в жидкой фазе кислородом воздуха в литературе не представлены. Поэтому, актуальной задачей является исследование влияния замещения хлором и длины цепи на

закономерности окисления высших алканов. Для этого нами было предложено провести окисление высших н-алканов и соответствующих монохлорпроизводных в условиях однофакторного эксперимента.

Имеется информация об исследованиях процесса окисления 1-хлоргексадекана. Отмечается, что процесс окисления индивидуальных длинноцепочных хлоралканов имеет отличия от окисления хлорпарафинов, являющихся смесью хлорированных алканов разной степени хлорирования.

Была предложена эффективная каталитическая система, включающая N-гидроксифталимид[3] и соль металла переменной валентности, позволяющая проводить процесс окисления н-алканов и монохлоралканов в карбоновые кислоты со значительными скоростями. Хромато-масс-спектрометрией показано, что основными продуктами окисления являются карбоновые кислоты нормального строения с различной длиной углеродной цепи, а также высшие спирты.

Полученные данные представляют также практический интерес, поскольку могут быть использованы для совершенствования технологии окисления промышленных парафинов и хлорпарафинов с целью получения важных продуктов химической промышленности, таких как стабилизаторы дегидрохлорирования и пластификаторы для переработки поливинилхлорида.

Список литературы

[1] Зотов Ю.Л., Попов Ю.В., Бутакова Н.А. окисление промышленных хлорпарафинов кислородом воздуха: моногр. Волг.: ИУНЛ ВолгГТУ, 2014. 123 с.

[2] Многофункциональные композиции «СИНСТАД» для полимеров. XXIII. Пластифицирующее действие эфиров высших жирных хлорированных кислот в композициях на основе ПВХ / Н. А. Бутакова [и др.] // Пластические массы. – 2010. – №6. – С. 33-35.

[3] Yoshino Y., HayashiY., Iwahama T., Sakaguchi S., Ishii Y. // J. Org. Chem.1997. Vol. 62. P. 6810.

Новый хиральный блок из L-яблочной кислоты

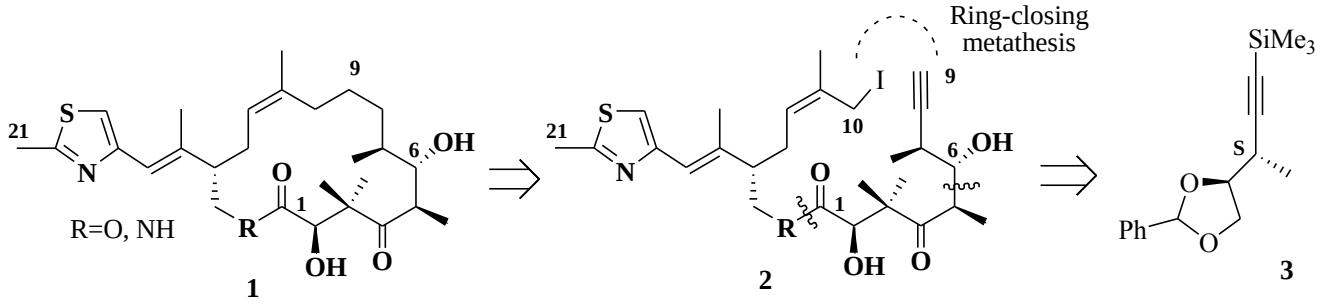
Валеев Р.Ф.[1], Давлетбаев А.М.[2], Талипов Р.Ф.[2]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Уфимский институт химии Российской академии наук, 450054, Уфа, пр. Октября, 71.*

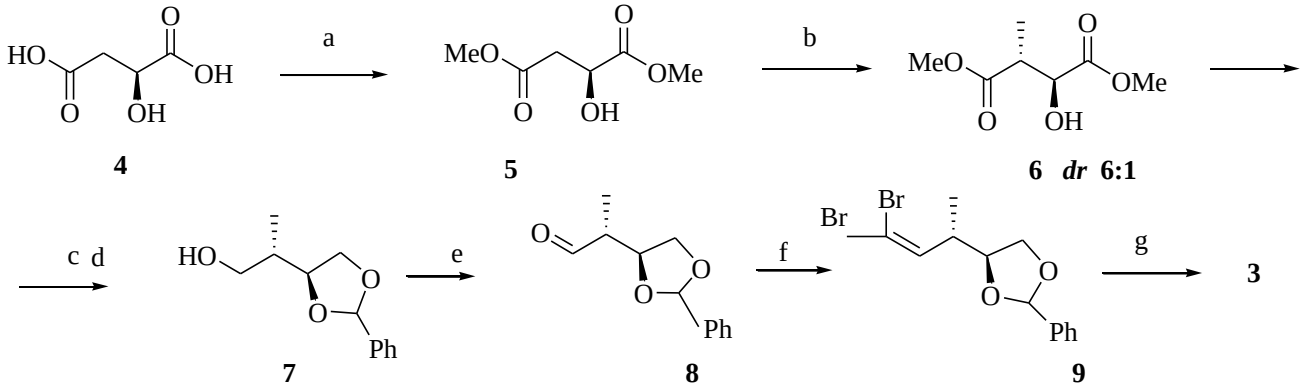
[2]*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Башкирский государственный университет*

В тонком органическом синтезе большое внимание уделяется получению изомерно чистых хиральных блок-синтонов, которые могут быть использованы в синтезе различных природных соединений. Наша задача заключалась в получении «защищенного» ацетиленидного фрагмента, содержащего метильную группу в *S*-конфигурации. Данный блок планировалось

использовать для построения C^6-C^9-участка цепи молекулы эпотилона [1]. Нами разработан простой и эффективный синтез диастереомерно чистого блок-синтона **3** из L-яблочной кислоты **4**.



Стадия алкилирования эфира **5** протекала с образованием неразделимой диастереомерной смеси (*dr* 6:1) с преимущественным содержанием необходимого изомера **6**. После блокирования гидроксильных групп в виде бензилиденацеталя **8**, диастереомеры легко разделялись методом колоночной хроматографии на SiO_2. Введение альдегида **8** в реакцию Кори-Фукса [2] дало целевой ацетиленид **3** (*de* 99%, ВЭЖХ).



Реагенты и условия: a) MeOH, $CHCl_3$, H_2SO_4 cat., reflux, quant.; b) LDA, THF, MeI, -78°C, 80%; c) $NaBH_4$, t-BuOH/MeOH (3:1), reflux 95%; d) $PhCH(OMe)_2$, C_6H_6/MeOH (3:1), p-TSA cat., 73%; e) $(COCl)_2$, DMSO, Et_3N, CH_2Cl_2, -70°C, 96%; f) CBr_4, PPh_3, CH_2Cl_2, 0°C, 85%; g) BuLi, TMSCl, -78°C to rt, 88%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант №16-03-00559_а).

Список литературы

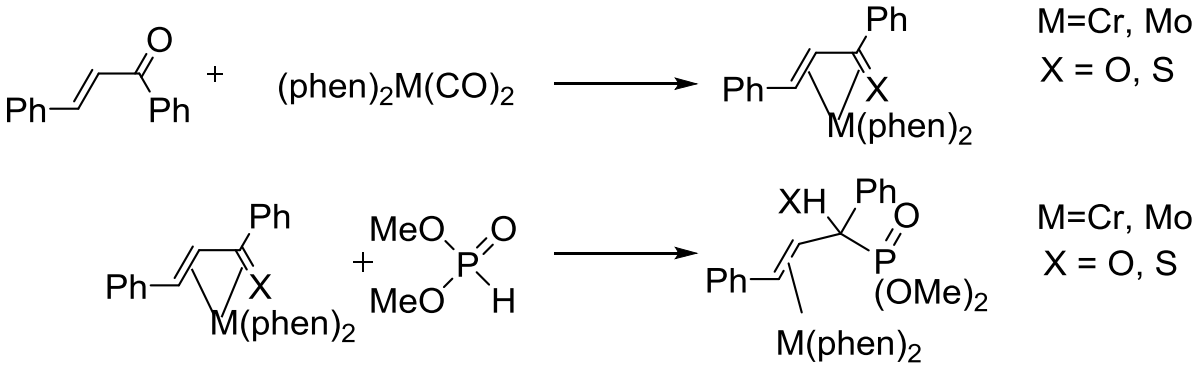
[1] Valeev R. F., Bikzhanov R. F., Yagafarov N. Z., Miftakhov M. S. Tetrahedron 2012, 68, 6868.
[2] Corey E. J., Fuchs P. L. Tetrahedron Lett. 1972, 36, 3769.

Фенантролиновые комплексы металлов группы хрома во внутрисферном гидрофосфорилировании оксо- и тиоксодиенов

Васильев Е.В., Курамшин А.И., Галкин В.И.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
E-mail: pale_sky@mail.ru

Присоединение диалкилфосфитов к сопряженным гетеродиенам обычно происходит по связи C=C; получение функционализированных α-гидрокси- или α-меркаптовинилфосфонатов как правило многостадийно. Ранее было показано [1], что внутрисферное гидрофосфорилирование позволяет направить реакцию по связям C=O или C=S в сопряженных гетеродиенах, приводя к образованию α-гидрокси- или α-меркаптовинилфосфонатов.

К сожалению, фосфаметаллоорганические производные винилфосфонатов, полученные из гексакарбонилметаллов, нестабильны. Для повышения устойчивости фосфаметаллоорганической частицы мы решили использовать полидентатный азотсодержащий лиганд-свидетель, а именно орто-фенантролин (*phen* на схеме).



Использование [$M(CO)_2$phen] и [$M(phen)_2$] (M=Cr, Mo) в качестве внутренней координационной сферы для внутрисферного гидрофосфорилирования 1,3-дифенилпропен-2-она и 1,3-дифенилпропен-2-тиона позволило нам провести региоселективное присоединение диметилфосфита по связям C=O и C=S соответственных гетеродиенов и выделить металлоорганические соединения, содержащие в координационной сфере металлов группы хрома α-гидрокси- или α-меркаптовинилфосфонаты.

Список литературы

[1] Kuramshin A.I., Russ. J. of Org. Chem., 2004, 40, 9, P. 1265-1273.

Биоактивность жидкофазных систем на основе порфиринов

Вашурин А.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
E-mail: asvashurin@mail.ru

Жидкофазные системы и материалы на основе амфифильных тетрапиррольных макрогетероциклических соединений и их металлокомплексов находят широкое применение. Одним из перспективных направлений развития прикладных свойств является медицина.

В настоящей работе исследована антибактериальная и противофунгицидная активность жидкофазных систем на основе 5,10,15,20-тетракис-N-метилпиридил порфирина и его комплексов с серебром, кобальтом, медью и цинком.

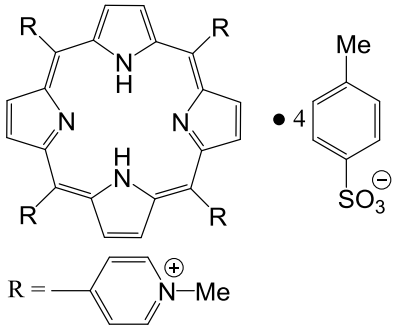


Схема 5,10,15,20-тетракис-N-метилпиридил порфирина

Бактериостатические свойства исследуемых образцов проверяли на фирмикутных бактериях *Staphylococcus aureus,* грациликутных бактериях *Escherichia coli* и грибах *Candida albicans* на плотных и жидких питательных средах. Образцы для анализа бактерицидной активности готовили нанесением порфиринов на фильтровальную бумагу из соответствующих жидкофазных систем. Исследуемые образцы размером 1×1 см раскладывали в чашки Петри с тест-культурами.

Комплекс серебра с порфирином проявляет наиболее выраженную бактериостатическую активность в отношении тест-культуры *Staphylococcus aureus* на плотной питательной среде (зона задержки роста 35 мм); в отношении *Escherichia coli* активность менее выражена (зона задержки роста 17 мм). В жидких питательных средах все исследуемые образцы проявляют аналогичное бактериостатическое действие, что и в плотных.

Для тест-культур *Candida albicans* выявлено полное отсутствие роста высева из жидкой питательной среды для всех исследуемых образцов, за исключением комплекса меди с порфирином.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Министерства образования и науки РФ (проект 2293).

Исследование процесса кристаллизации в растворах полимеров методом динамического рассеяния света

Владимирова А.А.
МБОУ «Средняя школа №13», г. Дзержинск, Нижегородская область
E-mail: acorn200300@gmail.com

Для придания машинным маслам способности течь при низкой температуре и с малым сопротивлением сдвигу используют депрессорные присадки, что имеет решающее значение для работы двигателей и оборудования, которое предназначено для использования в условиях холодного климата. При отрицательных температурах возможно протекание кристаллизации содержащихся в масле парафинов, что может полностью лишить смазку подвижности. Использование депарафинизирующих присадок позволяет избежать такой ситуации и обеспечить работу двигателя и других механизмов в морозных условиях.

Таким образом, проблема применения и исследования депарафинирующих присадок является весьма актуальной.

В настоящей работе проводилось исследование процесса кристаллизации депарафинирующих присадок к нефтяным маслам на примере раствора полимеров и сополимеров алкилакрилатов в толуоле. Определена температура образования кристаллов полиалкилакрилатов и их размер с помощью метода динамического рассеяния света [1, 2]. Исследовано влияние строения полимеров и их концентрации в растворе на процесс кристаллизации.

Список литературы

[1] В.Н.Захарченко, Коллоидная химия. Издание второе, переработанное и дополненное.Издательство «Высшая школа» ,1989, с изменениями. Рецензент: проф. Ю.Г.Фролов (Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева).
[2] Коновальчиков О. Д., Поезд Д. Ф., Красильникова Л. Ф. и др. Катализаторы и процессы гидродепарафинизации нефтяных фракций. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1994. – 51с. Научная библиотека КиберЛенинка.

Очистка сточных вод от фенолсодержащих продуктов

Воробьева Е.А.
МБОУ «Средняя школа № 27», г. Дзержинск, Нижегородская область
E-mail: lizvor2014@yandex.ru

К настоящему моменту во всех странах мира, в том числе и в России, антропогенное загрязнение окружающей среды достигло громадных масштабов и постоянно продолжается [1]. Проблема полной очистки производственных стоков от растворенных в воде органических веществ, в частности фенолов,

является одной из наиболее важных и одновременно трудно решаемых для города Дзержинска. Растворенный в воде фенол оказывает пагубное влияние на организм человека, в частности оказывает раздражающее действие на кожу, слизистые оболочки дыхательных путей и глаз, при попадании внутрь это вещество может вызвать атрофию мышц, язвенные заболевания, внутренние кровотечения [2, 3]. Поэтому целью данной работы является поиск наиболее перспективных мер по очистке сточных вод от фенолсодержащих продуктов.

В данной работе опытным путём исследован процесс окисления фенола водным раствором пероксида водорода на порошкообразном силикалите титана. Проведён опыт по обесфеноливанию воды по наиболее перспективной методике, а именно, окисление фенола водным раствором пероксида водорода – экологически чистым окислителем. Также были проведены 2 опыта по изучению качественных реакций на фенол. Показано, что при использовании предложенной технологии происходит снижение энерго-сырьевых затрат от 5 до 50% [3–9].

Таким образом, было установлено, что технология окисления фенола водным раствором пероксида водорода на катализаторе является наиболее высокоэффективной, а потому и более перспективной для города Дзержинска.

Список литературы

[1] Орлов Д.С. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении: Учеб. пособие / Орлов Д.С, Садовникова Л.К., Лозановская И.Н. - М.: Высшая школа, 2002. - 334с. 1.

[2] Общая экология: Учеб. / Под ред. А. С. Степановских. - М.: ЮНИТИ, 2000. 510с.

[3] Громова Е.Н. «Комбинированное влияние фенола и формальдегида в воздухе жилых помещений на клинико-иммунологические параметры организма человека» http://medical-diss.com/medicina/kombinirovannoe-vliyanie-fenola-i-formaldegida-v-vozduhe-zhilyh-pomescheniy-na-kliniko-immunologicheskie-parametry-organi.

[4] Гейтс Б.К. Химия каталитических процессов. М., 1981.

[5] Токабе К. Катализаторы и каталитические процессы. М., 1993.

[6] Боресков Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики. Новосибирск, 1987.

[7] Ганкин В.Ю., Ганкин Ю.В. Новая общая теория катализа. Л., 1991.

[8] Орехов С.В. «Разработка научных основ совместного производства катехола и гидрохинона» http://www.dslib.net/texnologia-sinteza/razrabotka-nauchnyh-osnov-sovmestnogo-proizvodstva-katehola-i-gidrohinona.html.

[9] Создание опытно-промышленной установки на Бавлинской УСО // Катализ в промышленности. 2004, специальный выпуск http://www.vevivi.ru/best/Ochistka-stochnykh-vod-ot-fenola-yelektrokhimicheskim-okisleniem-ref117846.html.

Изучение транспортных свойств полимерной пленки в условиях ее биорезобции

Галина А.Р., Шуршина А.С.
Башкирский государственный университет, Уфа
E-mail: anzhela_murzagil@mail.ru

Сегодня являются востребованными работы по созданию новых терапевтических форм для доставки биологически активных веществ. В качестве матриц в таких системах используют полимеры как природного, так и искусственного происхождения. Среди природных полимеров выделяют три группы наиболее перспективных биоразлагаемых полимеров: поли-α-оксикислоты (полилактид и его сополимеры), полиоксиалканоаты (поли-3-гидроксибутират и его производные), а также полисахариды (хитин, хитозан, целлюлоза и т.п.). Однако использование полилактидов, полигликолидов и их сополимеров сопряжено с рядом осложнений, связанных с развитием хронической воспалительной тканевой реакции в ответ на продукты деструкции этих полимеров. Биодеструкция полигидроксибутирата идет гораздо медленнее деструкции полилактидов, что несколько снижает локальную концентрацию продуктов разложения полимера. В отличие от перечисленных выше групп полимеров, полисахарид хитозан имеет принципиально важное преимущество - продукты его биоразложения проявляют ярко выраженную биологическую активность.

Целью работы стало изучение высвобождения лекарственных веществ (ЛВ) из биоразлагаемой полимерной матрицы на основе хитозана.

В качестве ЛВ использовали сульфат амикацина. Кинетику высвобождения ЛВ из пленок в ферментную среду при температуре 37°С изучали методом УФ-спектрофотометрии водных растворов в области максимума поглощения ЛВ. В ходе работы анализировали следующие уравнения: 1) закон кубического корня Hixson-Crowell, 2) уравнение Hopfenberg и Katzhendler и 3) уравнение Ritger и Peppas.

Анализ обработки кинетических данных в координатах уравнений (1), (2) и (3) позволяет сделать вывод о том, что уравнение Hixson-Crowell не подходит для описания полученных нами экспериментальных данных. Очевидно, это происходит потому, что данная модель предполагает, что скорость высвобождения лекарственного вещества лимитируется скоростью растворения частиц лекарственного средства, а не диффузией.

Уравнение Ritger и Peppas описывает полученные нами экспериментальные данные с не высоким коэффициентом корреляции (0,89-0,93). Самым подходящим является уравнение Hopfenberg.

Таким образом, только уравнение Hopfenberg удовлетворительно описывает изучаемые нами системы с высоким коэффициентом корреляции 0,97-0,99. При этом кинетическая константа процесса высвобождения ЛВ уменьшается с увеличением концентрации ЛВ и увеличивается с увеличением концентрации ферментного препарата.

Синтез органических производных сурьмы и висмута с салициловой и ацетилсалициловой кислотой

Гиричева М.А.[1], Гущин А.В.[2]
[1]*Школа юного исследователя института прикладной физики РАН, Нижний Новгород*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*
E-mail: margir06.05@gmail.com

Соединения сурьмы широко используются в качестве лекарственных средств для лечения лейшманиоза. Сейчас для лечения этого заболевания используются препараты, имеющие некоторые недостатки, в том числе побочные эффекты, высокую стоимость или обладают плохой лекарственной устойчивостью (маленький срок годности).

Органические производные висмута могут быть использованы в качестве измерительных приборов.

Для эффективной регистрации гамма-излучений используются жидкие сцинтилляторы, содержащие нуклиды с высоким атомным номером, например свинец, олово и другие. Использование органических производных висмута позволяет создать высокоэффективные спектрометры гамма-квантов больших объемов с повышенной пожаробезопасностью.

Целью данной работы был синтез следующих продуктов: дисалицилата трифенилсурьмы, диацетилсалицилата трифенилсурьмы и диацетилсалицилата трифенил висмута, изучение их строения и свойств.

Для синтеза продуктов был использован метод, разработанный в лаборатории. Метод основан на реакции Ph_3Me с трет-бутилгидропероксидом и салициловой/ацетилсалициловой кислотой в эфире при комнатной температуре.

В ходе проведенной работы было установлено, что замена третбутилгидропероксида на более доступный пероксид водорода приводит к существенному уменьшению выхода продукта и его чистоты. Были синтезированы следующие продукты:

1) дисалицилат трифенилсурьмы (Ph3Sb(-O-C6H4-COOH)2, tпл=1860С. Выход реакции составил 71,5%;

2) диацетилсалицилат трифенилсурьмы (Ph3Sb(H3C-CO-O-C6H4-COO)2, tпл=1810С. Выход реакции составил 92%;

3) диацетилсалицилат трифенилвисмута (Ph3Bi(H3C-CO-O-C6H4-COO)2, tпл=1610С. Выход реакции составил 78,5%.

Строение продуктов подтверждено методами тонкослойной хроматографии и ЯМР-спектроскопии.

Интерполимерные комплексные системы на основе инсулина, хитозана и наночастиц золота

Глазова И.А., Смирнова Л.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: glazova_i_a@inbox.ru

Биополимеры до сих пор остаются перспективным объектом научных исследований. Ферменты белковой природы в силу своей высокой физиологической активности широко применяются в качестве лекарственных препаратов. К примеру, ежедневные инъекции инсулина необходимы больным сахарным диабетом. Однако предпочтительнее было бы пероральное введение гормона. Поэтому ученые ведут исследования по получению комплексного per'os препарата, при этом решая две задачи: защита белка и обеспечение условий его проникновения в кровь. Перспективным в этом направлении представляется создание наноразмерных интерполименых систем инсулина с хитозаном – производным природного полиаминосахарида хитина.

Цель работы: разработка интерполимерной комплексной системы на основе инсулина с защитными нанослоями хитозана. При создании комплекса использовали ядро из наночастиц золота в силу их индифферентности и безвредности для живого организма.

На первом этапе исследований было изучено влияние pH-среды на конформацию молекул инсулина и хитозана методом Ленгмюр-Блоджетт, рассчитаны размерные и упругое свойства мономолекулярных слоев. Установлена значительная зависимость конформации молекул белка и полисахарида от значения pH-среды, при этом наибольшие изменения в геометрии молекул наблюдалось при pH=pI инсулина. Затем был получен комплекс инсулин-хитозан с/без НЧ золота и изучено влияние pH-среды и соотношения компонентов на глубину комплексообразования, после чего нами были получены и изучены растворы хитозана с различными концентрациями НЧ золота и установлен оптимальный состав системы хитозан-НЧ золота, в котором все макромолекулы хитозана адсорбированы на НЧ золота. Затем была изучена стабильность такой системы во времени.

На следующем этапе эта система была использована для получения комплекса с инсулина. Было установлено соотношение компонентов, обеспечивающее наиболее полную посадку инсулина. Затем белковый слой был покрыт защитным слоем хитозана. Для этого использовали хитозан различной молекулярной массы. Позже готовые интерполимерные системы, содержащие различные дозы инсулина были протестированы на экспериментальных животных с привитым сахарным диабетом. Было установлено снижение содержания сахара в крови животных до нормального значения. Длительность гипогликемического эффекта зависела от дозы инсулина и молекулярной массы хитозана, использованного в защитном слое.

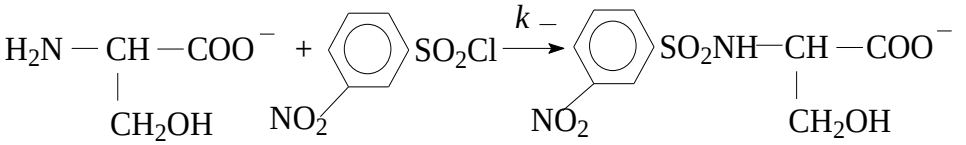
На каждом этапе исследований отслеживали размерные характеристики получаемой комплексной системы.

Реакционная способность D,L-серина в аренсульфонилировании в среде водного 1,4-диоксана

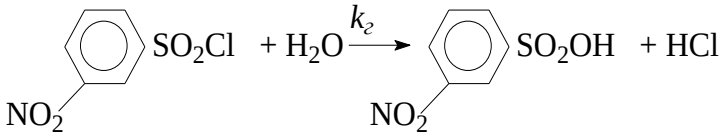
Горчакова А.Д., Кустова Т.П.
Ивановский государственный университет, Иваново.
E-mail: annet.gorchackova@yandex.ru

В ряду природных биополимеров особое место занимают полипептиды, мономерами которых являются аминокислоты. В связи с этим актуальным представляются исследования кинетических закономерностей реакций ацильного переноса с участием α-аминокислот, т.к продукты этих реакций обладают высокой биологической активностью. α-Аминокислота серин занимает важное место в ряду природных аминокислот, т.к. относится к постоянно встречающимся заменимым аминокислотам.

В ацилировании могут участвовать только 2 непротонированные по аминогруппе формы серина: нейтральная и анионная, однако, в условиях нашего опыта доля нейтральной формы серина была пренебрежимо мала, поэтому в среде водного 1,4-диокасана протекают два основных процесса:



(1)



(2)

Скорость изменения концентрации ацилирующего агента – 3-нитробензолсуль-фонилхлорида (3-НБСХ) – рассчитывали по уравнению $-dc/d\tau = (k_г + k_\alpha_c_a)c$, где c, c_a – текущие концентрации 3-НБСХ и серина, $k_г$ – константа скорости гидролиза хлорангидрида; $k_$ – константа скорости аренсульфонилирования анионной формы серина; $\alpha_$ – доля этой формы в растворе.

С помощью весового метода на основе ацетатного буфера проводили приготовление бинарного водно-органического растворителя. По точной навеске, растворённой в 1,4-диоксане, готовили рабочий раствор ацилирующего агента. Перед каждым кинетическим опытом готовили серию из 10 рабочих растворов аминокислоты разной концентрации. Для исследования кинетики реакции (1) применяли спектрофотометрический метод, измерения пропускания рабочего раствора выполняли на спектрофотометре СФ-56. Величину константы скорости ацилирования серина находили по угловому коэффициенту зависимости наблюдаемой константы скорости реакции от концентрации рабочего раствора.

Выражаем благодарность Министерству образования и науки РФ за финансовую поддержку нашей работы.

Получение защитных пленок на основе полиметилметакрилата и поливинилхлорида под действием УФ-излучения

Груздева Л.Н., Колякина Е.В., Гришин Д.Ф.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: gruzdeva1903@mail.ru

Одним из широко применяемых на практике способов защиты различных материалов, изделий и конструкций от разрушения и коррозии под воздействием атмосферной среды, в том числе промышленных и автотранспортных газовоздушных сред является создание на их поверхности защитного покрытия. В качестве защитных покрытий наиболее часто применяют лакокрасочные материалы – многокомпонентные составы, способные при нанесении тонким слоем на поверхность изделий высыхать с образованием пленки, удерживаемой силами адгезии. Свойства таких покрытий в значительной степени зависят от их состава.

Целью данной работы явилось разработка защитных покрытий на основе полиметилметакрилата и поливинилхлорида, полученных фотополимеризацией систем полимер-мономер в присутствии (η^5-циклопентадиенил)(η^2-трикарбонил)марганца (**ЦТМ**) под действием УФ-излучения (350-400 нм, λ_{max}=365 нм) при комнатной температуре. Защитные пленки формировали непосредственно на деревянных и минеральных основаниях. После действия УФ-излучения пленки приобретали коричневый оттенок, полученные покрытия испытывали на стойкость к пятнообразованию и водопоглощению.

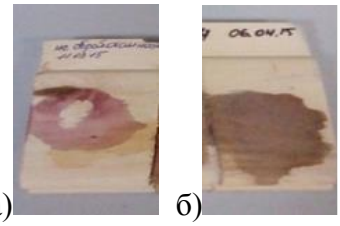


Рис. 1. а) Необработанная деревянная пластинка; б) Деревянная пластинка, обработанная системой ПММА-ММА-ЦТМ.

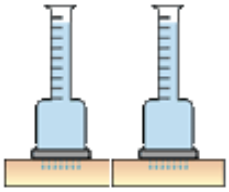


Рис. 2. Определение водопоглощения минеральных оснований.

Установлено, что в испытаниях на стойкость к пятнообразованию под воздействием красного вина в течение 10 мин лучшей оказалась система ПММА-ММА-ЦТМ (рис. 1). В данном случае наблюдается едва заметное изменение цвета, по сравнению с системами ПВХ-ММА-ЦТМ, (ПММА-ПВХ)-ММА-ЦТМ и необработанным деревом.

Водопоглощение покрытия определяли по шкале трубок Карстена (рис. 2). Выявлено, что у всех обработанных материалов (мел, дерево, минеральное основание) водопоглощение снижается в 50-500 раз по сравнению с необработанными материалами. Кроме этого, материалы, покрытые защитной пленкой на основе предложенных составов, приобретают дополнительную прочность в стандартных условиях и эластичность при повышенной влажности, что увеличивает их срок службы.

Работа выполнена в рамках задания Минобрнауки России (проект № 736) и Российского фонда фундаментальных исследований (пр. № 14-03-00064).

Особенности взаимодействия пространственно-затрудненных фенолов с системой три-*трет*-бутоксиванадил – *трет*-бутилгидропероксид

Гусева О.С., Чуркина А.Н., Гуленова М.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: gulmv@rambler.ru

Окислительные процессы с участием соединений, имеющих хиноидную структуру, находят широкое применение в биологических системах, фармакологии. Пространственно-затрудненные фенолы представляют особый интерес, поскольку обладают биологической активностью, а также используются в качестве ключевых интермедиатов в синтезе различных органических соединений.

Нами изучено взаимодействие системы три-*трет*-бутоксиванадил (1) – *трет*-бутилгидропероксид (2) с пространственно-затрудненными фенолами (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол; 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол, 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехин).

Реакции с фенолами проводили в бензоле (rt) при соотношении исходных компонентов равном 1:2:1. Первичным продуктом окисления вышеприведенных фенолов исследуемой системой являются нестабильные феноксильные радикалы, превращения которых дают различные продукты. Показано, что в реакции системы: (1) – (2) с ионолом с выходом 26% идентифицирован 2, 6-ди-*трет*-бутил-4-*трет*-бутилперокси-4-метилциклогекса-2,5-диенон, что является прямым подтверждением образования *t*-BuOO• радикала в изучаемой системе.

В случае 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола образующийся первоначально феноксильный радикал, реагирует с кислородом, давая бис-(1,3,5-три-*трет*-бутилциклогекса-2,5-диен-4-он)пероксид. Конверсия исходных фенолов составляет 80-90%.

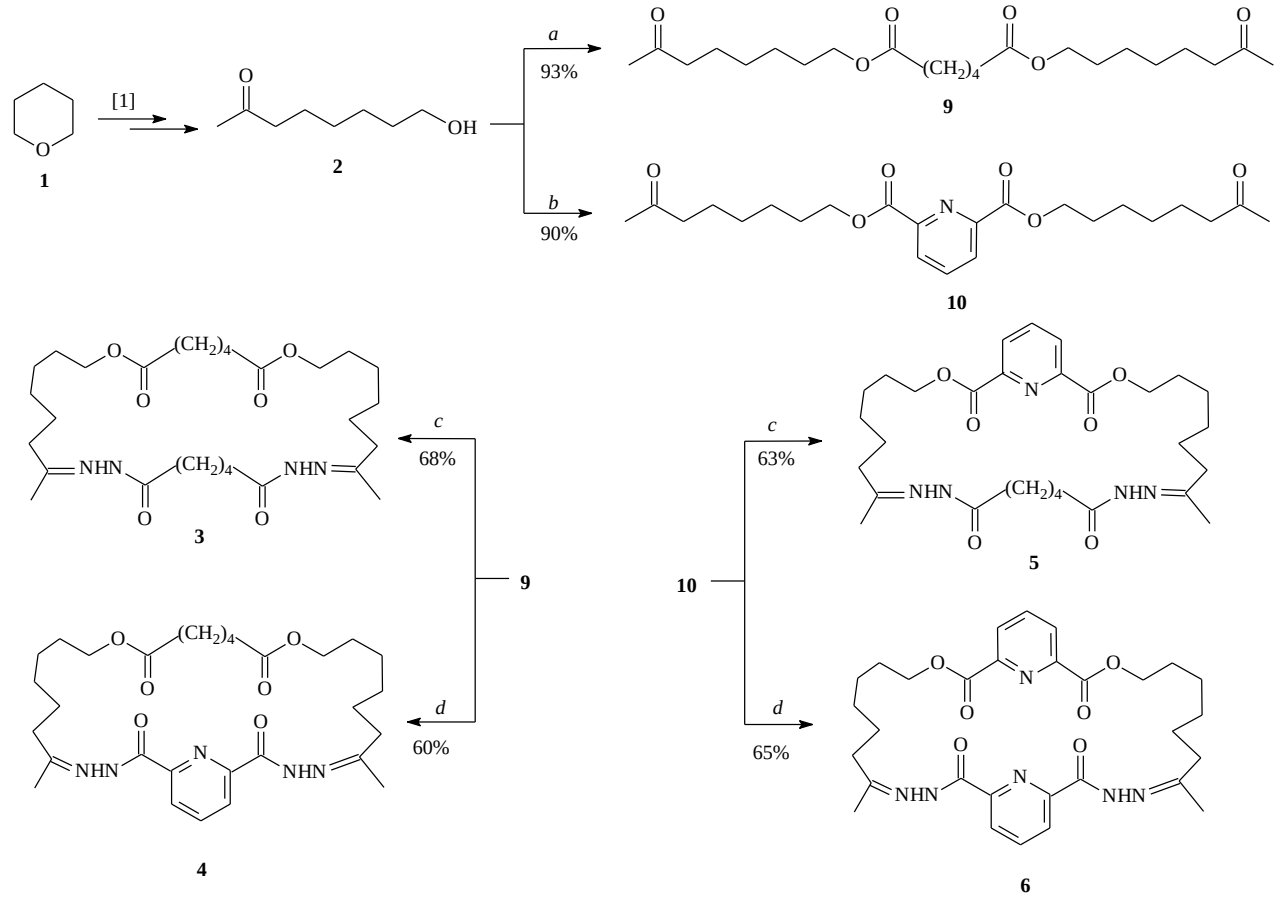
Окисление 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехина протекает с меньшей конверсией исходного катехола (не более 70 %). В качестве продуктов окисления обнаружены 3,5-ди-*трет*-бутил-2-пирон и 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон.

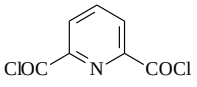
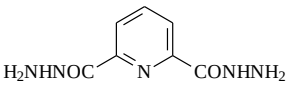
Все продукты выделены методом колоночной хроматографии и идентифицированы по температуре плавления. Их количественное содержание определено методом газо-жидкостной хроматографии.

Синтез макрогетероциклов со сложноэфирными и дигидразидными фрагментами 2,6-пиридиндикарбоновой и адипиновой кислот из производного тетрагидропирана

Денисова К.С., Выдрина В.А., Яковлева М.П., Ишмуратов Г.Ю.
Уфимский Институт химии РАН, Уфа
E-mail: insect@anrb.ru

Исходя из тетрагидропирана (**1**) через 8-гидроксиоктан-2-он (**2**) [1], получены макрогетероциклы (**3-6**) со сложноэфирными и дигидразидными фрагментами адипиновой и 2,6-пиридиндикарбоновой кислот в различных сочетаниях: [2+1]-конденсацией кетоспирта (**2**) с дихлорангидридом дикислоты (**7** или **8**) и заключительным [1+1]-взаимодействием образующихся дикетодиэфиров (**9** и **10**) с дигидразидом дикислоты (**11** или **12**)



a. $ClOC(CH_2)_4COCl$ (**7**), Et_3N, CH_2Cl_2; *b.*  (**8**), Et_3N, CH_2Cl_2; *c*. $H_2NHNOC(CH_2)_4CONHNH_2$ (**11**), 1,4-диоксан-H_2O; *d.*  (**12**), 1,4-диоксан- H_2O.

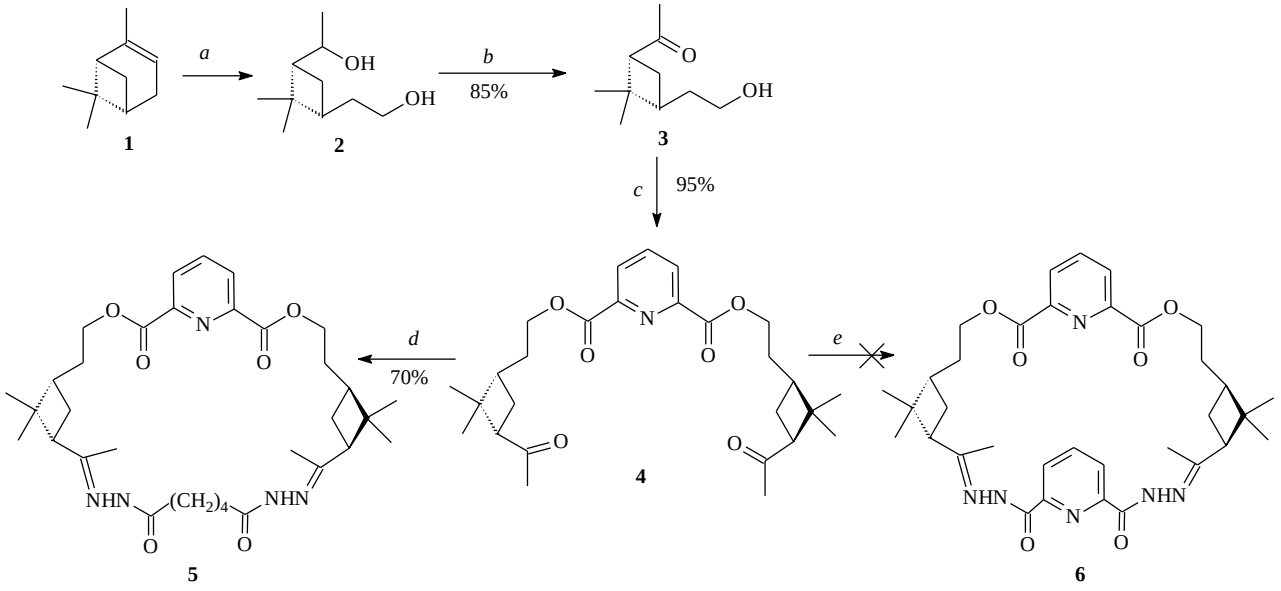
Список литературы

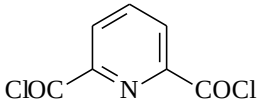
[1] Ишмуратова Н.М., Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Тамбовцев К.А., Исмагилова А.Ф., Толстиков Г.А. Маточное вещество медоносных пчел: свойства, синтез, применение в пчеловодстве и шмелеводстве / Москва: Наука, 2015. – 179 с.

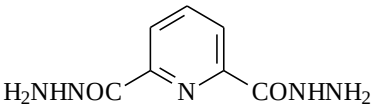
Синтез оптически активного макрогетероцикла со сложноэфирными и дигидразидными фрагментами из (-)-α-пинена

Денисова К.С.[1], Выдрина В.А.[1], Газетдинов Р.Р.[2], Яковлева М.П.[1], Ишмуратов Г.Ю.[1]
[1]*Уфимский Институт химии РАН, Уфа*
[2]*Бирский филиал Башкирского государственного университета, Бирск*
E-mail: insect@anrb.ru

В данном сообщении нами предложен короткий и эффективный синтез потенциально биологически и фармакологически активного энантиомерно обогащенного макроцикла, содержащего циклобутановые, сложноэфирные и гидразидные фрагменты, исходя из доступного монотерпена (-)-α-пинена (**1**) (*ee* 86%). Схема синтеза включает озонолитическое расщепление исходного циклоолефина (**1**) до диола (**2**), хемоселективное окисление до кетоспирта (**3**), [2+1]-конденсацию последнего с дихлорангидридом 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты. Заключительная циклизация дикетодиэфира (**4**) дигидразидом адипиновой кислоты привела к целевому макрогетероциклу (**5**), тогда как применение дигидразида 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты не вело к образованию макроцикла (**6**).



a. O_3, MeOH, CH_2Cl_2 затем $NaBH_4$; b. NaClO, AcOH; *c.* 

, Et_3N, CH_2Cl_2; *d.* $H_2NHNOC(CH_2)_4CONHNH_2$, 1,4-диоксан- H_2O; *e.* 

, 1,4-диоксан-H_2O.

О реационных возможностях аценафтендииминовых комплексов галлия

Додонов В.А.
Институт металлорганической химии РАН им. Г.А. Разуваева,
603950, Тропинина 49, Нижний Новгород
E-mail: dodonov@iomc.ras.ru

Бис(имино)аценафтеновые комплексы представляют собой привлекательный класс соединений, которые имеют большой синтетический потенциал. Яркий тому пример – дигаллан (dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian) (dpp-bian = 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен), который способен присоединять алкины обратимо и выступать в качестве эффективного катализатора гидроамминирования и гидроарилирования [1, 2].

Продолжая исследования dpp-bian комплексов, мы наблюдали поразительную реакционную способность дигаллана. Например, реакция с оксидом серы(IV) ведет к дитионитному комплексу. Обработка дигаллана $B(C_6F_5)$ дает необычный радикальный галлен, стабилизированный кислотой люьюиса. Восстановление 2,2’-бипиридина дигалланом дает гетеролигандный комплекс с радикал-анионом 2,2’-бипиридина.

Недавно приготовленный комплекс (dpp-bian)$GaCl_2$ реагирует с t-BuMgBr, давая комплекс (dpp-bian)Ga(t-Bu)$_2$ который в ходе восстановительного элиминирования дает органический продукт и дигаллан. Этот результат демонстрирует осуществимость восстановительного элиминирования на комплексах металлов главных подгрупп.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-0465 мол_а.

Список литературы

[1] I.L. Fedushkin, A.S. Nikipelov, K.A. Lyssenko, J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 7874-7875.
[2] I.L. Fedushkin, A.A. Skatova, V.A. Dodonov, V.A. Chudakova, N.L. Bazyakina, A.V. Piskunov, S. Demeshko, G.K. Fukin, Inorg. Chem., 2014, 53(10), 5159-5170.

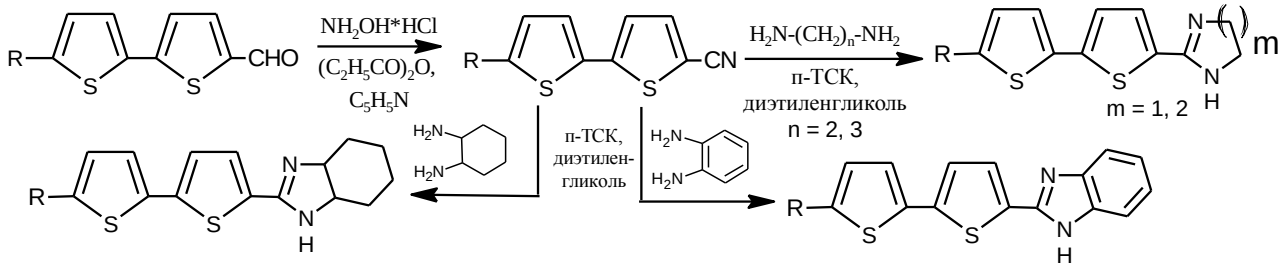
2,2’-Битиофен и 5-метил-2,2’-битиофен как структурные блоки в синтезе частично насыщенных азагетероциклических соединений

Долибожко Н.В., Мешковая В.В., Юдашкин А.В.
Самарский государственный технический университет, Самара
E-mail: ayudashkin@mail.ru

Полициклические арены, содержащие эндо- или экзоциклические атомы кислорода и серы, обладают свойствами органических люминофоров, лазерных красителей и полупроводников [1]. Производные 2,2’-битиофена, содержащие в положениях 5 и 5’ в различных сочетаниях электронодонорные и электроноакцепторные заместители, проявляют свойства высокоэффективных и фотостабильных люминофоров [2]. Карбонил- и карбоксилпроизводные 2,2’-

битиофена и 5-метил-2,2’-битиофена могут быть структурными блоками в синтезе азотсодержащих органических люминофоров. Однако в условиях реакции Вайденхагена и Филлипса-Ладенбурга циклизация с диаминами жирного и ароматического ряда приводит к образованию имидазолинов и бензимидазолов с низким выходом [3].

Синтез азагетероциклических фрагментов проходит через стадию конденсации 1,2-диаминоэтана или 1,3-диаминопропана с цианидами через промежуточное образование амидина с последующей молекулярной циклизацией под действием *п*-толуолсульфокислоты.



R = -H, -CH_3, -Cycl

Синтезированные соединения флуоресцируют в голубой и зеленой области видимого спектра с квантовым выходом до 0,6.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-43-02565.

Список литературы

[1] Herbivo C., Comel A., Kirsch G., Raposo M.M.M. // Tetrahedron. 2009. V. 65. P. 2079-2086.

[2] Meshkovaya V.V., Yudashkin A.V., Klimochkin Y.N. // Dyes and Pigments. 2015. V. 113. P. 435-446.

[3] Atkinson R.E., Hardy F.E. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1972. Is. 1. P. 27-30.

Гомо- и сополимеризация метакриловой кислоты со стиролом в условиях обратимой передачи цепи

Дукова С.В., Зайцев С.Д., Зотова О.С., Куликов Е.Е., Лудин Д.В.
Нижегородский Государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: kurakina_svetlan@mail.ru

Контролируемый синтез полимеров с заданной молекулярной массой, низким параметром полидисперсности, а также сополимеров с определенным строением цепи является приоритетным направлением в современной химии полимеров.

В этой работе мы исследовали гомо- и сополимеризацию метакриловой кислоты и стирола по механизму обратимой передачи цепи.

Было обнаружено, что гомополимеризация метакриловой кислоты и стирола протекала в контролируемом режиме, на что указывают узкое

молекулярно-массовое распределение, отсутствие гель-эффекта и линейное увеличение средней молекулярной массы с конверсией.

На следующем этапе работы была проведена полимеризация метакриловой кислоты и стирола в присутствии полимерных агентов обратимой передачи цепи (полистирола и полиметакриловой кислоты). Было установлено, что параметр полидисперсности гомополимеров, полученных в присутствии полиметакриловой кислоты и полистирола в качестве полимерных агентов обратимой передачи цепи, меньше, чем у гомополимеров, полученных в присутствии низкомолекулярного агента, следовательно, использование полимерных агентов передачи цепи более выгодно с точки зрения молекулярно-массовых характеристик.

На следующем этапе была проведена сополимеризация метакриловой кислоты ($f_{МАК}$ составила 0.15, 0.3 и 0.5 соответственно) со стиролом в массе в присутствии 2-циано-2-пропилдодецил тритиокарбоната в качестве агента обратимой передачи цепи. На всем интервале конверсий наблюдалось отсутствие гель-эффекта, узкое молекулярно-массовое распределение полученных полимеров, линейное увеличение средней молекулярной массы с конверсией, что говорит о том, что полимеризация протекает в режиме живых цепей. Кроме того, была проведена сополимеризация метакриловой кислоты ($f_{МАК}$ = 0.3) со стиролом в присутствии двух агентов обратимой передачи цепи: бензилдитиобензоата и 2-циано-2-пропилдодецил тритиокарбоната до глубокой конверсии (≈ 98%), а также «обычная» радикальная сополимеризация в присутствии передатчика цепи додецилмеркаптана.

Из синтезированных сополимеров приготовили плёнки, физико-механические свойства которых изучались на разрывной машине. Оказалось, что сополимеры, полученные в присутствии ОПЦ - агентов обладают существенно лучшими физико-механическими показателями по сравнению с сополимером, полученным классической радикальной полимеризацией.

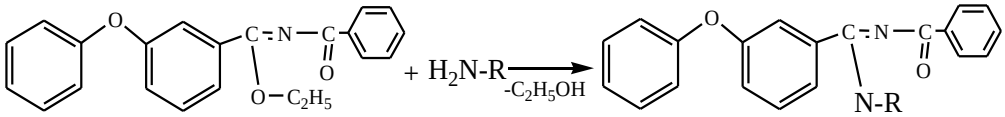
Полученные в работе полимеры представляют значительный интерес ввиду своей способности к самоорганизации на наноуровне.

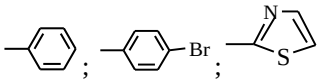
Синтез биологически активных производных дифенилоксида

Ефремова О.С., Синюк М.В.
Волгоградский государственный технический университет, Волгоград
E-mail: olkaefremova@yandex.ru

Многие производные дифенилоксида являются перспективными биологически активными веществами и проявляют ряд фармакологических свойств. Согласно литературным данным N-замещенные имидаты склонны к реакциям замещения по эфирной группе, что открывает широкую перспективу по синтезу новых соединений с потенциальной биологической активностью. Особый интерес среди них представляют амидины [1].

Для направленного получения амидинов, содержащих в своей структуре дифенилоксидный фрагмент, в качестве исходных веществ нами были использованы N-бензоилзамещенный этилимидат 3-феноксибензойной кислоты, анилин, п-броманилин и 2-аминотиазол.



где R= 

Взаимодействие осуществляли при температуре 75-80 С в среде бензола в течение 3 часов, при соотношении реагентов имидат:амин равным 1:1,3. При этом выходы составили 65-77%.

Строение и состав полученных соединений устанавливали элементным анализом, ИК- и ЯМР ^{1}Н – спектроскопией. В настоящее время данные соединения экспериментально исследуются на фармакологическую активность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части госзадания №2014/16 проект № 28-79.

Список литературы

[1] Синтез новых N-замещённых амидинов и амидразонов, содержащих дифенилоксидный фрагмент / Ю.В. Попов, Т.К. Корчагина, Д.Ю. Гаврин, М.В. Смирнова // Изв. ВолгГТУ. Серия "Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов". Вып. 6: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2009. - № 2. - С. 59-61.

[2] Попов, Ю.В. Синтез потенциально биологически активных N-замещённых имидатов, содержащих дифенилоксидный фрагмент / Ю.В. Попов, Т.К. Корчагина, М.В. Смирнова // Химическая технология : тез. докл. междунар. конф. по хим. технологии ХТ`07 (г. Москва, 17-23 июня 2007 г.) / РАН, Ин-т общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова [и др.]. - М., 2007. - Т. 3. - С. 236-238.общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова [и др.]. - М., 2007. - Т. 3. - С. 236-238.

Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствие аэросила

Жиганшина Э.Р.[1], Королева О.А.[2]

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

[2]*МБОУ "Школа №18", Нижний Новгород*

E-mail: zhiganshinae@mail.ru

В настоящее время широкое распространение получили полимерные композиционные материалы (ПКМ), позволяющие сочетать свойства входящих в их состав компонентов. Перспективным методом получения ПКМ является полимеризационное наполнение, при котором полимер синтезируется из мономера в присутствии частиц наполнителя.

Гравиметрическим методом изучена полимеризация метилметакрилата (ММА) в присутствии 0.5 - 2.0 мол. % аэросила. Инициатор - динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), а также ДАК в сочетании с три-*н*-бутилбором (ТНББ) и 2,5-дитрет-бутил-*п*-бензохиноном (2,5-ДТББХ). Введение аэросила в полимеризацию ММА способствует смещению гель-эффекта в сторону больших конверсий. Эффект усиливается с увеличением концентрации аэросила. Использование ТНББ и ТНББ совместно с 2,5-ДТББХ снижает скорость полимеризации. Методом ИК-спектроскопии показано, что во всех случаях в результате полимеризационного наполнения происходит химическая прививка полиметилметакрилата на поверхность наполнителя, механизм которой зависит от состава инициирующей системы. Кроме того, введение аэросила способствует увеличению доли синдиотактического полимера.

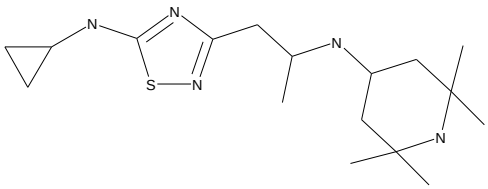
Изученные модельные системы были положены в основу создания ПКМ, в которых содержание аэросила составило 15 мол. %. Во всех случаях установлен факт химической прививки полимера на поверхность наполнителя. Изучены некоторые физико-механические свойства образцов ПКМ.

Биофармацевтические свойства нового производного 1,2,4-тиадиазола, предназначенного для терапии болезни Альцгеймера

Захарова А.С.[1,2], Числов М.В.[1], Волкова Т.В.[1], Прошин А.Н.[3], Терехова И.В.[1]
[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново*
[2]*Ивановский государственный университет, Иваново*
[3]*Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка*
E-mail: anna9431@yandex.ru

В настоящий момент не существует лечения, которое могло бы остановить развитие болезни Альцгеймера. В связи с этим, ведется активный поиск новых перспективных соединений, которые могли бы успешно использоваться в терапии деменции альцгеймеровского типа. Для того чтобы создаваемые лекарственные препараты вызывали иммунный ответ, который замедляет процесс развития болезни Альцгеймера, необходимо получить такие лекарственные формы, которые обладали бы хорошей растворимостью и мембранной проницаемостью. В последнее время с этой целью стали широко использоваться циклодекстрины. Их способность образовывать комплексы включения с различными лекарственными соединениями, позволяет проводить капсулирование активного вещества на молекулярном уровне и получать лекарственные формы с улучшенными биофармацевтическими свойствами.

В данной работе были определены растворимость и мембранная проницаемость нового синтезированного производного 1,2,4-тиадиазола ({2-[5-циклопропиламино)-1,2,4-тиадиазол-3-ил]-1-метил-этил}-(2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-4-ил)-амин), которое согласно результатам проведенных биологических тестов проявляет активность в лечении болезни Альцгеймера.



Затем нами была предпринята попытка повышения растворимости и мембранной проницаемости рассматриваемого производного 1,2,4-тиадиазола посредством комплексообразования с гидроксипропил-β-циклодекстрином. Образование комплексов включения было подтверждено методами ^{1}H ЯМР и УФ-спектроскопии. Наблюдающееся улучшение биофармацевтических свойств производного 1,2,4-тиадиазола в присутствии циклодекстрина обусловлено тем, что гидрофобная часть его молекулы проникает в макроциклическую полость и удерживается в ней за счет невалентных взаимодействий.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект №15-13-10017).

Поведение термо- и pH- чувствительного сополимера N-(3-(диэтиламино)пропил)-N-метилакриламида И N,N–диэтилакриламида в водных растворах

Захарова Н.В. [1], Симонова М.А. [1], Хайруллин А.Р. [1], Филиппов А.П. [1], Даниловцева Е.Н. [2], Зелинский С.Н. [2], Анненков В.В. [2]

[1] *Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*

[2] *Лимнологический институт Сибирского отделения РАН, Иркутск-33*

E-mail: Na_Zar@inbox.ru

Интенсивное развитие науки и техники выдвигает новые повышенные требования к ассортименту и качеству полимерных материалов. Особенно актуальным является получение полимеров с физико-химическими свойствами, отвечающими требованиям специфических условий эксплуатации. В этом аспекте значительный интерес представляют термочувствительные полимеры, проявляющие способность к фазовым переходам при изменении температуры [1, 2].

В настоящей работе методами светорассеяния и турбидиметрии исследованы водные растворы статистического сополимера N-(3-(диэтиламино)пропил)-N-метилакриламида и N,N-диэтилакриламида с молекулярной массой M = 32000 г/моль. Изучены растворы сополимера при концентрациях находящихся в интервале от 0.03 до 2.5 г/дл в буферах (pH = 10 и pH = 12.4). Получены температурные зависимости оптического пропускания, интенсивности рассеянного света и гидродинамических размеров рассеивающих объектов.

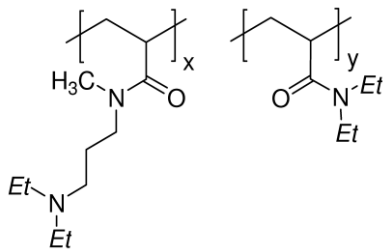


Рис. 1. Структурная формула сополимера
N-(3-(диэтиламино)пропил)-N-метилакриламида и N,N-диэтилакриламида

Установлено, что с повышением температуры в растворах сополимера наблюдается структурно-фазовый переход. Температуры начала и конца фазового расслоения уменьшаются с увеличением концентрации сополимера, а ширина интервала этого перехода при этом сужается. При увеличении pH от 10 до 12 при одной и той же концентрации фазовый переход сужается и смещается в сторону меньших температур.

Список литературы

[1] Dimitrov I., Trzebicka B., Müller A.H.E., Dworak A., Tsvetanov C.B. // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. P. 1275.
[2] Kumar A., Srivastava A., Galaev I.Y., Mattiasson B. // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. P. 1205.

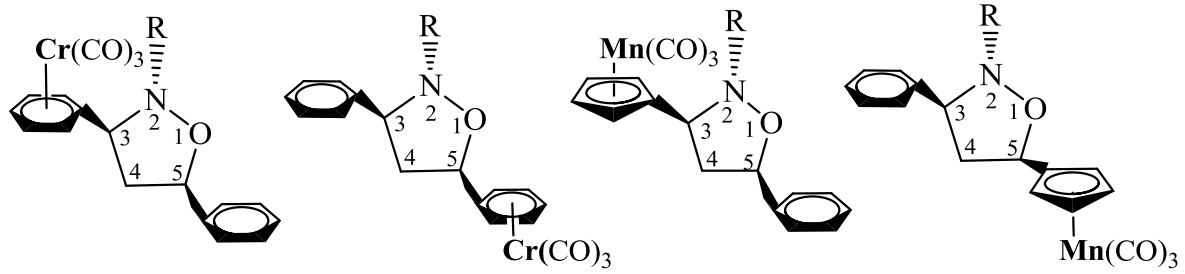
Инфракрасные спектры металлтрикарбонильных комплексов изоксазолидинов

Зверева Е.А., Заровкина Н.Ю., Сазонова Е.В., Артемов А.Н.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: ekaterina_alexandrovna777@mail.ru

Инфракрасная (ИК) спектроскопия является одним из основных методов исследования, решающего задачи качественного и количественного анализа в органической и элементоорганической химии.

В частности, данный метод служит для установления строения металлтрикарбонильных комплексов. Известно, что в ИК-спектрах таких соединений карбонильные группы (CO), как правило, проявляются в виде двух интенсивных полос: симметричных (полоса A) и асимметричных (полоса E) колебаний. Однако в некоторых случаях полоса E может быть расщеплена [1].

В настоящей работе с целью установления факторов, влияющих на расщепление полосы асимметричных карбонильных колебаний в ряду синтезированных нами ранее хром- и марганецтрикарбонильных комплексов изоксазолидинов **1a-f**, **2a-f (**рис. 1**),** проведена регистрация ИК-спектров данных соединений в таблетках с KBr, а также в растворах циклогексана и CCl_4.



1a - c **1d - f** **2a - c** **2d - f**

R=CH3 (a, d), t-Bu (b,e), Ph (c,f)

Рис. 1. Металлтрикарбонильные комплексы изоксазолидинов.

Показано, что в таблетках с KBr для большинства изоксазолидинов наблюдается расщепление полосы E вырожденных валентных CO-колебаний, что может быть обусловлено межмолекулярными взаимодействиями в кристалле.

При регистрации образцов в растворе CCl_4, где кристаллические факторы не имеют места, расщепление полосы E не зафиксировано. В растворе инертного к $Met(CO)_3$-группе растворителя - циклогексана расщепление полосы E наблюдается только для изоксазолидинов **1b,c** (1909 и 1903 $см^{-1}$; 1914 и 1905 $см^{-1}$) и **2b,c** (1943 и 1938 $см^{-1}$; 1948 и 1939 $см^{-1}$), содержащих трет.бутильный и фенильный заместители при атоме азота, а координированное кольцо в C(3)-положении гетероцикла. Такой вид спектров может быть обусловлен невозможностью свободного вращения $Met(CO)_3$-фрагмента за счет наличия объемных групп при атоме азота.

Список литературы

[1] Несмеянов А.Н., Анисимов К.Н., Локшин Б.В. // Докл. АН. СССР. 1967. Т. 176. №5. С.1082-1085.

Монослои Ленгмюра амфифильных сополимеров стирола с акриловой кислотой, синтезированных методом псевдоживой радикальной полимеризации по механизму обратимой передачи цепи

Зотова О.С., Куликов Е.Е., Лудин Д.В., Зайцев С.Д.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: oksana_zotova@myrambler.ru

В настоящее время важным направлением развития химии является изучение амфифильных сополимеров, имеющих в своём составе гидрофильные и гидрофобные фрагменты. Макромолекулы этого вида полимеров способны к самоорганизации на поверхности, поскольку сочетают в себе блоки разной природы. Благодаря этому преимуществу, амфифильные сополимеры уже

нашли широкое применение в молекулярной биологии, медицинской диагностике, радиоиммунотерапии и процессах тонкой химии. Наиболее эффективным, простым и универсальным приемом радикальной полимеризации, позволяющим синтезировать полимеры различного строения, в том числе и амфифильных, с заданной молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением, является псевдоживая радикальная полимеризация по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ).

Целью данной работы являлось проведение контролируемого синтеза узкодисперсных сополимеров стирола с акриловой кислотой различного строения в присутствии агента обратимой передачи цепи-бензилдитиобензоата, а также изучение процессов самоорганизации макромолекул полученных амфифильных сополимеров в монослоях Ленгмюра.

Нами были синтезированы различные структуры амфифильных сополимеров стирола с акриловой кислотой – статистические композиционно неоднородные, градиентные и блок-градиентные сополимеры. Показано, что при сополимеризации акриловой кислоты со стиролом в присутствии низкомолекулярных и полимерных ОПЦ агентов наблюдаются типичные признаки контролируемой радикальной полимеризации – отсутствие гель-эффекта, линейные зависимости среднечисловой молекулярной массы от конверсии, низкие параметры полидисперсности. Композиционная однородность полученных сополимеров была доказана методом турбидиметрического титрования.

Была изучена самоорганизация амфифильных сополимеров на границе раздела вода-воздух. Доказана способность полученных сополимеров к образованию устойчивый монослоев на границе вода-воздух.

Разнотиокарбамидные коодинационные соединения никотината магния

Ибрагимова М.Р., Азизов Т.А.
Институт общей и неорганической химии, Ташкент
e-mail: mavluda@gmail.com

Тиокарбамид $CS(NH_2)_2$ имеет два донорных атома, атом азота амино- и атом серы тиогруппы. Молекула тиокарбамида в зависимости от природы металла, ацидолиганда и замещенного радикала может координироваться моно- и бидентатно через атом серы или через атом азота.

Нами впервые синтезированы координационные соединения составов:

$$Mg(NC_5H_4COO)_2 \cdot CS(NH_2)_2 \cdot H_2NCONHNO_2 \cdot 0{,}5H_2O,$$

$$Mg(NC_5H_4COO)_2 \cdot CS(NH_2)_2 \cdot NC_5H_4CONH_2 \cdot 2H_2O.$$

Для проведения синтеза комплексных соединений нами выбран наиболее эффективный механохимический способ, так как он не требует дефицитных органических растворителей. Синтез осуществлялся растиранием смеси никотинат магния:амид1:амид2 в мольном соотношении 1:1:1 в течение 20

минут при комнатной температуре в шаровой мельнице с рабочими телами 2-5 (объем мельницы 1,0 л). В качестве комплексообразователя использовали никотинат магния, а качестве лигандов использовали: тиокарбамид, нитрокарбамид и никотинамид.

Анализ синтезированных соединений на содержание магния проводили согласно[1]. Азот определяли по методу Дюма, углерод, водород и серу – сжиганием в токе кислорода. Для установления индивидуальности синтезированных соединений снимали рентгенограммы на установке ДРОН-2,0 с Cu- антикатодом. ИК-спектры поглощения записывали в области 400 - 4000 $см^{-1}$ на спектрометре AVATAR-360 фирмы “Nicolet”. Термический анализ проводили на дериватографе системы F.Paulik- J.Paulik-L.Erdey со скоростью 9 град/мин, и навеской 0,102-0,143 гр. при чувствительности гальвонометров Т-900, ТГ-200, ДТА, ДТГ-1/10.

Исследованы ИК-спектры поглощения свободных молекул лигандов и синтезированных соединений. На основании данных ИК-спектроскопии установлено, что молекула нитрокарбамида, анион никотиновой кислоты координируются через атом кислорода. Молекулы тиокарбамида и никотинамида координируется, соответственно, через атом серы тиоамидной группы и гетероатомом азота пиридинового кольца. Никотинатный анион в зависимости от состава и геометрической конфигурации координационных узлов проявляет моно- и бидентатно-циклическую координацию. Полосы при 3200-3500 $см^{-1}$ подтверждают наличие в молекуле кристаллизационной воды.

Список литературы

[1] Жебентяев А.И., Жерносек А.К., Талуть И.Е. Аналитическая химия. Химические методы анализа. – Минск: Новое Знание; Москва, ИНФРА-М, 2011. - 542 с.

Изучение реакции нитрата целлюлозы с 2,4,5-трибромимидазолом

Ишмаева Г.Ф., Павлова Д.И., Романова С.М.
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань

Одним из способов химического модифицирования нитратов целлюлозы (НЦ) является замещение их функциональных групп на иные группы по реакциям нуклеофильного и электрофильного замещения, что позволяет целенаправленно менять комплекс их эксплуатационных свойств [1, 2]. В работе было изучено химическое взаимодействие высокоазотного НЦ с 2,4,5-трибромимидазолом и выявлены основные направления протекания реакции с применением различных физико-химических методов анализа.

Синтез осуществлялся в гомогенной среде диметилформамида. Реакцию вели в соотношении 1 моль 2,4,5-трибромимидазола на каждую нитратную группу НЦ. Взаимодействие проводилось при различном времени выдержки (1,

3, 5 часов) и температуре (60, 80°С). Были получены твердые продукты в виде мелкодисперсного порошка светло-коричневого цвета.

На основании элементного анализа были рассчитаны эмпирические формулы элементарных звеньев синтезированных полимеров. Для подтверждения их структуры применялись методы ИК-, ЯМР ^{13}С-спектроскопии.

Результаты ИК-спектроскопии свидетельствуют об изменении строения полимера, так как спектры полученных продуктов содержат полосы поглощения, характерные не только для валентных и деформационных колебаний связей исходного НЦ, но и для 2,4,5-трибромимидазола (680-515 см$^{-1}$ – валентные колебания C–Br; 1250-1180 – валентные колебания связи C–N и 1660-1480 – см$^{-1}$ – валентные колебаниям двойных связей C=N в кольце).

На спектре ЯМР ^{13}С помимо сигналов, соответствующих углеродам исходного НЦ, различимы сигналы, отнесенные к углеродам гетероциклического фрагмента: 104,3 (C_5), 117,75 (C_4), 118,23 (C_2). На основании проведенных исследований, можно сделать вывод, что при температуре 60–80°С между высокоазотным НЦ и 2,4,5-трибромимидазолом протекает химическая реакция, которая характеризуется рядом процессов: замещением функциональных групп НЦ на 2,4,5-трибромимидазол, частичным гидролизом нитратных групп, разрывом β-гликозидных связей с присоединением по концам полимерной цепи имидазольных колец, а также деполимеризацией цепи макролекул.

Список литературы

[1] С.М. Романова, Д.И. Павлова, А.М. Мадякина, М.В. Хузеев // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2015. Т.8. №3. С. 336-345.

[2] Д.И. Павлова, А.М. Мадякина, Г.Ф. Ишмаева, М.В. Хузеев // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. № 23. С. 135-138.

Взаимодействие Co(III)-порфиринов с лекарственными соединениями на основе пиридина, имидазола и хинуклидина

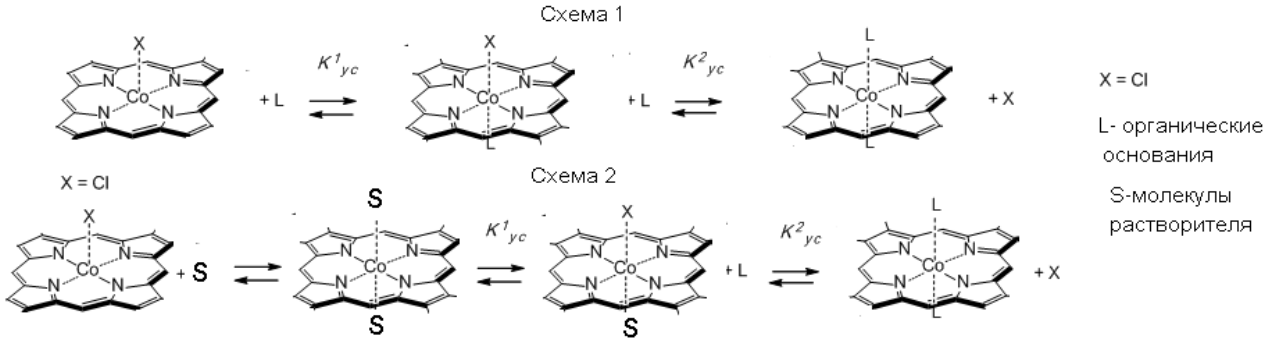
Кайгородова Е.Ю., Мамардашвили Г.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново
E-mail: gmm@isc-ras.ru

Отличительной особенностью порфирината Co(III) является наличие или одного прочно связанного с металлопорфирином аксиального лиганда (обычно, аниона Cl^-, AcO^-, OH^-, CN^- и т.д.), или двух дополнительных лигандов, но с меньшей устойчивостью (например, двух органических оснований).

Методом спектрофотометрического титрования нами были исследованы особенности процессов замещения ацидолиганда (Cl) в Co(III)-порфиринах на

различные органические основания (пиридин (Py), имидазол (Im) и хинуклидин (Qn)), а также некоторые лекарственные препараты на их основе. В зависимости от природы растворителя процессы перелигандирования или присоединения дополнительных лигандов идут по схеме (1) или (2).



В качестве объектов исследования были взяты следующие порфириновые макроциклы: Co(III)-тетрафенилпорфирин, его карбокси- и N-метил-пиридилзамещённые порфиринаты, Co(III)-тетрабензопорфирин, дисульфокислота Co(III)-тетрабензопорфира и Co(III)-тетрафенилтетрабензопорфирин и др. Липофильные порфирины были изучены в толуольных растворах, гидрофильные - в водных (pH 7.0-7.4). В докладе обсуждаются особенности аксиальной координации на Co(III)-порфиринах в водных и органических средах; влияние на процессы координации структуры самого порфиринового макроцикла за счёт расширения ароматической π-системы и наличия различных функциональных заместителей на периферии порфиринового макрокольца; влияние природы аксиальных лигандов, координирующихся на Co(III)-порфиринах – их основности и наличия различных заместителей. Приводятся примеры практического использования аксиального связывания порфиринатами различных органических и неорганических лигандов, в том числе и лекарственных соединений.

Работа выполнена при поддержке РНФ, проект №14-13-00232.

Исследование закономерностей гетерогенно-каталитического гидролиза триглицеридов жирных кислот

Канаков Е.А.[1], Гущин А.В.[1], Ширшин К.К.[1], Есипович А.Л.[1,2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*
[2]*Дзержинский политехнический институт (филиал) Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева, Дзержинск*
E-mail: kan-evg@mail.ru

Высшие жирные кислоты (ВЖК) широко применяются в промышленности. ВЖК используются в качестве эмульгаторов для изготовления пищевых продуктов, биоразлагаемого полимерного сырья для упаковки, ингредиентов для косметических нужд и моющих средств, которые не наносят ущерб окружающей среде. В промышленности высшие жирные кислоты получают гидролизом триглицеридов растительных масел[1].

В настоящее время гидролиз масел чаще всего проводят при высоких температурах и давлениях, что обуславливает значительные капитальные и энергетические затраты на производство ВЖК. С целью снижения капитальных и энергетических затрат было проведено исследование процесса гидролиза касторового масла в присутствие различных катализаторов при умеренном температурном режиме. Рассмотрено влияние кислотности катализаторов на их активность в реакции гидролиза. Изучено влияние моноглицеридов и жирных кислот на скорость реакции гидролиза.

В ходе исследования процесса гидролиза касторового масла в периодическом режиме было установлено, что в начальный момент времени скорость реакции невелика, но по мере накопления в системе ди- и моноглицеридов, скорость реакции резко возрастает. При увеличении температуры происходит смещение равновесия в сторону образования продуктов реакции, однако повышение температуры приводит к образованию большого количества побочных продуктов. Наибольшую активность в процессе гидролиза среди изученных в данной работе катализаторов показал цеолит HY, имеющий наибольшую кислотность. Выход кислот при использовании цеолита HY составил 72% за 8 часов.

Изучение влияние различных продуктов гидролиза на скорость реакции показало, что при добавлении к реакционной смеси продуктов гидролиза, происходит существенное увеличение скорости процесса. При совместном использовании катализатора HY и рицинолевых кислот выход реакции составил 92% через 8 часов, тогда как в процессе без использования катализаторов – всего 42%.

Список литературы

[1] Satyarthia J.K., Srinivasa D., Ratnasamy P. // Applied Catalysis A: General. 2010.V. 391. P. 427–435.

Влияние оксида галлия на физико-химические и механические свойства полидиметилсилоксана

Киреева Ю.Г.
Владимирский государственный университет имени А. Г. и Н. Г. Столетовых, Владимир
E-mail: yulia.kireeva.96@mail.ru

Специфика свойств кремнийорганических соединений в сравнении с другими органическими веществами обусловлена низкой электроотрицательностью атома кремния и его способностью образовывать донорно-акцепторные связи с использованием одной или двух d-орбиталей.

Силоксановая связь основной цепи почти на 50% обладает чисто ионным характером ввиду высокой разности электроотрицательности атомов кислорода

и кремния, что обуславливает высокую термостабильность (выше 200°) и хорошие диэлектрические свойства полимеров [1]. При температурах выше 230ºС в воздушной среде начинаются процессы термической деструкции материала [2].

Для замедления данных процессов было предложено введение в полиорганосилоксановый эластомер оксида галлия. Предполагается, что введение оксида галлия будет приводить к взаимодействию оксида галлия с образующимися при деструкции главной цепи полимера радикалами и, соответственно, повышать термическую устойчивость кремнийорганического эластомера. А также приводить к возрастанию механической прочности.

Проведенные исследования показали, что при содержании модификатора в эластомере более 20% (об.) наблюдается возрастание предела прочности материала. Ударная прочность полученных образцов также высока. Кроме того, было выявлено, что с увеличением содержания оксида галлия наблюдается увеличение термостойкости образцов.

Список литературы

[1] Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков. И.Г. Гуртовник, В.И. Соколов, Н.Н. Трофимов, С.И. Шалгунов. Издательство МИР. М. 2003 г. 368 с.
[2] Дуденкова Л.А., Акчурина И.С., Чухланов В.Ю. Термическая деструкция синтактных пенопластов с полиорганосилоксановым связующим // Пластические массы, 1999.- №12.- С.26-27.

Термодинамика взаимодействия с водой редкосшитых гидрогелей на основе сополимеров акриламида с акриловой и метакриловой кислотами

Клюкина А.В., Шабадров П.А, Адамова Л.В.
Уральский федеральный университет, Екатеринбург
E-mail: kavklykina@mail.ru

Слабосшитые полимерные гидрогели вызывают особый интерес, связанный с их способностью к значительному и обратимому изменению объёма под влиянием различных внешних факторов, таких как температура, качество растворителя, pH, электрическое поле. Полимерами, способными образовывать гидрогели, являются полиакриламид ПАА и его сополимеры с акриловой АК и метакриловой МАК кислотами. Такие гидрогели биосовместимы и в качестве суперабсорбентов используются в медицине и косметологии, при решении экологических проблем.

Способность изменять свой объём зависит как от строения полимерной матрицы, так и от способа приготовления гелей. Цель работы - изучение влияния соотношения компонентов и условий приготовления на сорбционную способность и термодинамические параметры процессов набухания в воде гидрогелей сополимеров АА - АК и АА - МАК.

Синтез гелей проводили методом радикальной полимеризации в водном растворе при температуре 80^0С. Сшивающим агентом являлся метилендиакриламид МДАА. Удаление воды из гелей проводили двумя методами. 1 – использовали сушку при температуре 70^0С на воздухе; 2 – применяли лиофильную сушку при температуре - 86^0С и остаточном давлении - 10^3Па с помощью лиофилизатора LABCONCO.

Изучена равновесная изотермическая сорбция паров воды полимерами с помощью весового и объёмного методов при 25^0С. В весовом варианте использовали кварцевые спирали чувствительностью 0,3-0,45 мм/мг при остаточном давлении 10^{-3} Па. Объёмный метод осуществляли на автоматическом анализаторе поверхности и пористости ASAP 2020. Определена удельная поверхность гидрогелей с помощью сорбтометра TRISTAR 3020. Рассчитаны разности химических потенциалов воды $\Delta\mu_1$, полимеров $\Delta\mu_2$, энергии Гиббса набухания гелей в воде Δg_m.

Показано, что гидрогели, высушенные на воздухе, обладают плотной упаковкой и малой величиной удельной поверхности. Образцы, приготовленные методом лиофильной сушки, имеют развитую поверхность и более высокую сорбционную способность. При этом кинетика водопоглощения для них значительно выше. При сополимеризации АА с МАК сорбционная способность и термодинамические параметры взаимодействия с водой экстремально зависят от состава гелей, что согласуется со степенью набухания. В противоположность этому для сополимеров АА-АК сорбционная способность и степень набухания с составом изменяется незначительно.

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

Синтез новых (со)полимеров на основе морского коллагена

Козина М.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, Научно-иследовательский институт химии, лаборатория нефтехимии, Нижний Новгород
e-mail: kozinamarina1@yandex.ru

Высокомолекулярный морской коллаген в настоящее время является одним из наиболее ценных биоматериалов, находит широкое применение в биомедицинских и фармакологических исследованиях благодаря высокой биосовместимости, низкой антигенности, способности к биодеградации. Морской коллаген используется в тканевой инженерии при замещении участков кожи, костной ткани, изготовлении искусственных кровеносных сосудов, клапанов.

В Нижегородском государственном университете им. Н.И Лобачевского в течение нескольких лет проводятся разработки методов выделения, исследования и модификации высокомолекулярного коллагена из отходов

пищевого рыбного производства. Получены и исследованы образцы различных форм высокомолекулярного морского коллагена, в том числе пленки и гели, являющиеся матрицами для дальнейшего модифицирования с получением новых перспективных материалов медицинского и косметического приложения.

Целью данной работы является получение на основе коллагена биополимеров с синтетическими фрагментами. Выделение коллагена осуществлялись по методике, описанной в патенте [1], получение новых (со)полимеров проводили в присутствии радикальных инициаторов в органической и водной средах. Полученные материалы охарактеризованы по молекулярно-массовым характеристикам и элементному составу.

Работа выполнена в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского при поддержке Министерства образования и науки РФ (задание №2014/134, соглашение от 27 августа 20113г. № 02.В.49.21.0003) с использованием оборудования ЦКП “Новые материалы и ресурсосберегающие технологии” (проект RFMEFI59414X0005).

Список литературы

[1] Семенычева Л.Л., Астанина М.В., Кузнецова Ю.Л., Валетова Н.Б., Гераськина Е.В., Таранкова О.А. Способ получения уксусной дисперсии высокомолекулярного рыбного коллагена. Патент РФ № 2567171, 2014.

Синтез и испытание новых сополимеров бутилакрилата и стирола в качестве загустителей для смазочных масел

Козина Т.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
e-mail: kozina.tanya.t-34@yandex.ru

Разработка методов получения композиционно-однородных сополимеров представляет интерес как в теоретическом так и в практическом плане. Такие полимеры имеют совокупность новых характеристик в сравнении с полимерами неоднородной структуры. В работах [1,2] показано, что при компенсационной сополимеризации алкил(мет)акрилатов с винилалкиловыми эфирами происходит образование полимерных продуктов однородного состава и строения.

Целью данной работы явилось получение новых сополимеров бутилакрилата и стирола в присутствии радикальных инициаторов компенсационным способом. Для достижения этой цели при радикальном инициировании путем равномерного введения одного мономера к другому получены сополимеры бутилакрилата со стиролом. С помощью метода ИК-спектроскопии установлено, что для ряда соотношений мономеров сополимер

имеет практически эквимольное соотношение звеньев мономеров стирола и бутилакрилата в молекуле. Методом ГПХ были получены молекулярно-массовые параметры сополимера, свидетельствующие об образовании в этом случае низкомолекулярных полимерных продуктов. Последние хорошо растворимы в синтетических маслах, в частности, диоктилсебацинате (ДОС), и могут быть использованы как загустители масел.

Изучены вязкостные характеристики растворов сополимеров в ДОС. По загущающей способности новые сополимеры близки к промышленным присадкам на основе алкил(мет)акрилатов, однако по устойчивости к механической деструкции превосходят их. Учитывая это, синтезированные сополимеры при применении в качестве загустителей позволят увеличить длительность работы масла и, следовательно, снизить интенсивность расхода ресурсов на его производство.

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

Список литературы

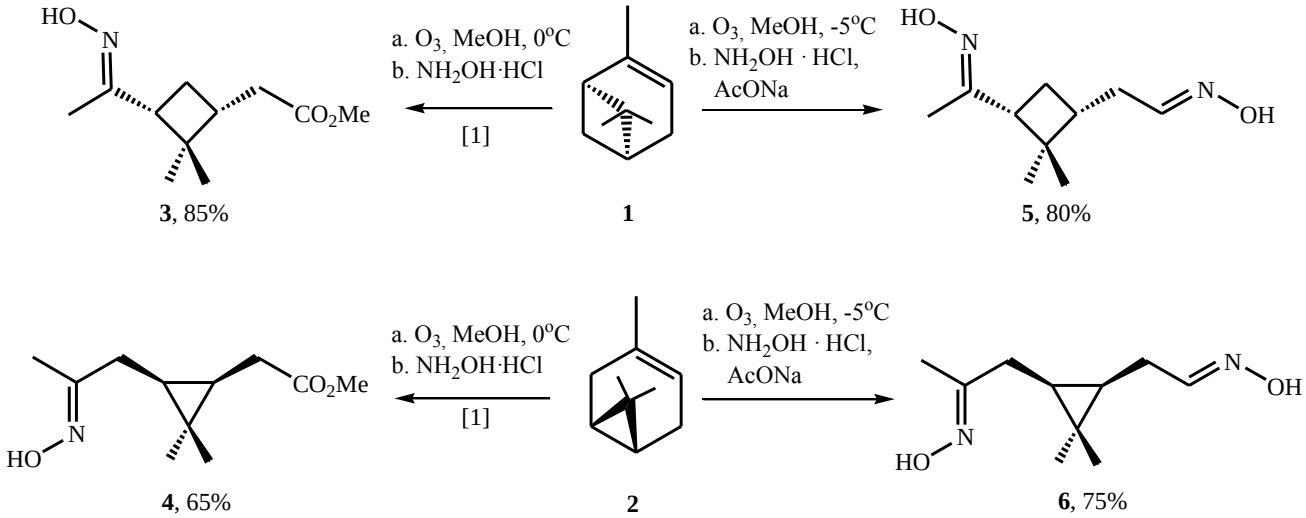
[1] Л.Л. Семенычева, Журнал прикладной химии. 2009, 82,1542.
[2] Л.Л. Семенычева, Журнал прикладной химии. 2015, 88, 91.

Новый метод получения диоксимов из природных монотерпенов

Легостаева Ю.В., Гарифуллина Л.Р., Назаров И.С.,
Кравченко А.А., Ишмуратов Г.Ю.
Уфимский институт химии Российской академии наук,
450054, Уфа, пр. Октября 71
e-mail: insect@anrb.ru

Ранее было показано, что при применении солянокислого гидроксиламина для превращения перекисных продуктов озонолиза α-пинена **1** и Δ^3-карена **2** в метаноле образуются с высокими выходами соответствующие кетоксимэфиры **3** и **4** с *транс*-конфигурацией двойных связей оксимных групп [1].

В данном сообщении представлен новый препаративный метод превращения монотерпенов **1** и **2** в диоксимы **5** и **6**, соответственно, базирующийся на последовательных реакциях озонолиза и восстановления образующихся пероксидных продуктов избытком смеси (1:1) солянокислого гидроксиламина и ацетата натрия.



Список литературы

[1] Ишмуратов Г.Ю., Легостаева Ю.В., Боцман Л.П., Яковлева М.П., Шаханова О.О., Муслухов Р.Р., Толстиков Г.А. // Химия природных соединений. 2009. № 3. С. 272-275.

Связующее на основе алкоксисиланов

Криушенко С.С.
ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых», 600005, г. Владимир, ул. Горького, 87;
ООО «НПП «Макромер им. В.С. Лебедева», г. Владимир, ул. Б.Нижегородская, 77
E-mail: Sergey.kriushenko@yandex.ru

Бурное развитие промышленного производства полимерных материалов решает проблему рационального использования природных ресурсов и обеспечивает возможность максимальной степени переработки сырья и повторного его использования. Среди производства полимерных материалов особое место занимает производство полиуретанов, что обусловлено их универсальными свойствами и позволяет использовать их в различных сферах (холодильное оборудование, строительные конструкции, термоизоляция трубопроводов различного типа, радиоэлектроника, автомобилестроение, мебельная промышленность, защитные покрытия, машиностроение, вагоностроение и самолётостроение, лёгкая промышленность) [1]. Возможности получения такого разнообразия изделий заложены в особенностях химического строения полиуретанов и неограниченных возможностях регулирования их структуры. Так, путём изменений степени сшивки можно получать полимеры с любыми физико-механическими свойствами, характерными для пластиков от термопластичных до термореактивных. Более того, физико-механические свойства этих полимеров

можно изменять варьированием химических групп, находящихся между уретановыми звеньями [2]. Это обычно приводит к более тонким изменениям физико-механических свойств. Особым преимуществом полиуретанов является простота их модификации.

Автором было исследовано влияние алкоксиланов на свойства пенополиуретанов (ППУ). Из ранее полученных данных [3-5] видно, что наибольший интерес представляет тетраэтоксисилан (ТЭОС) как промышленно производимый продукт, оказывающий положительное влияние на свойства ППУ [6]. Установлено, что ТЭОС легко совмещается с полиизоцианатом (ПИЦ) - время жизни такой композиции в закрытой ёмкости превышает 10 дней, и может использоваться в качестве гибридного связующего [7]. Исследовано его применимость для систем жёсткого ППУ.

Было исследовано влияние ТЭОС на прочностные характеристики системы ППУ с гидроксильным числом (ГЧ) 300, изоцианатным индексом (ИИ) 110, время старта 15-17 с, время гелеобразования 70-80 с, плотность 58-60 кг/м^3.

Для создания гибридного связующего ТЭОС вводили в ПИЦ в соотношениях компонентов между собой: 80/20, 75/25, 70/30, 65/25. Следует отметить, что простым тщательным перемешиванием можно добиться отличного совмещения и образования устойчивой смеси. Время жизни такой композиции можно регулировать катализаторами для пенообразования, обычно применяемыми в промышленности для ППУ-систем. Полученное гибридное связующее можно использовать для различного типа наполнителей как самостоятельный продукт и вводить вместе с наполнителями в состав ППУ. В состав ППУ вводили от 5 до 20% ГС, заменяя часть полиэфирного компонента (с сохранением ИИ). Оказалось, что в таком случае можно добиться увеличения прочности материала при сжатии, при сохранении плотности ППУ. Наиболее предпочтительными является соотношение ПИЦ/ТЭОС = 80/20 и ввод его в ППУ в количестве от 5 до 20%. При этом получаем экономическую выгоду от меньшего расхода компонента А. В готовом продукте остаточных изоцианатных групп методом ИК-спектроскопии не выявлено.

Список литературы

[1] Конрад Улиг. Открытие полиуретанов. – Мюнхен, Carl Hancer, 1999.

[2] Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов (пер. с англ.) – М.: Химия, 1968.– 470с.

[3] Криушенко С.С., Чухланов В.Ю. «Изучение влияния тетра-этоксисилана на эластичные пенополиуретаны» РУСНАУКА МНПК Naukowa przestrzen Europy - 2013" Volume 30. Przemysl. Nauka i studia. С. 48-50.

[4] Криушенко С.С. «Изучение влияния некоторых алкоксисиланов на эластичные пенополиуретаны» РУСНАУКА IX МНПК «Актуальные научные достижения! 06.2013 Прага. Чехия. с.79-82.

[5] Криушенко С.С., Чухланов В.Ю. «Связующие на основе алкоксисиланов и жидкого стекла» НК «Крестовские чтения» г. Иваново. Октябрь 2013. Электронный сборник. с. 115-116.

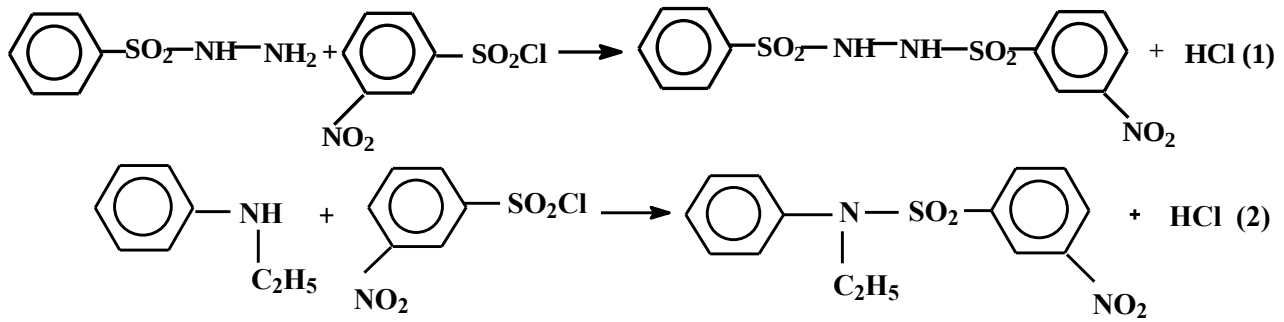
[6] Чухланов В.Ю. /Полимер-полиольные эластичные пенополиуретаны, модифицированные тетраэтоксисиланом / В.Ю. Чухланов, С.С. Криушенко, Н.В. Чухланова // Известия ВолгГТУ. Волгоград – 2014. - № 7 (134). – с. 106-114 (Сер.: «Химия и технология элементо-органических мономеров и полимерных материалов»; выпуск 12).
[7] Wang S., Ahmad Z. Mark J.E. / Polyimide-silica hybrid materials modified by incorporation of organically substituted alkoxysilane // Chem. Mater., V. 6, 1994, P. 943-946.

Реакционная способность гидразидов ароматических сульфокислот и *N*-алкилированных анилинов в сульфонилировании

Круглякова А.А., Кустова Т.П., Смирнова Е.Г.
Ивановский государственный университет, Иваново
E-mail: alenastepanova1992@mail.ru

В современной органической химии и химической технологии находят широкое применения сульфонильные производные аминосоединений разных классов, т.к. сами они и полимеры на их основе обладают рядом ценных свойств: биологической активностью, высокой термостабильностью, улучшенной перерабатываемостью, устойчивостью к воздействию агрессивных сред и др.

В настоящей работе обсуждаются результаты выполненных нами кинетических исследований реакций сульфонилирования гидразида бензолсульфоновой кислоты (1) и *N*-этиланилина (2) в среде водного 1,4-диоксана. В качестве сульфонилирующего агента в обоих процессах выступал хлорангидрид 3-нитробензолсульфоновой кислоты.



При расчёте констант скорости реакций (1) и (2) учитывали константу скорости гидролиза 3-нитробензолсульфонилхлорида, которую определяли в ходе самостоятельного кинетического эксперимента. Исследование кинетических закономерностей всех реакций выполняли методом электропроводности на измерителе иммитанса Е7-14. Кинетическое уравнение реакции второго порядка имеет вид: $-dc_{сх}/d\tau = k_{ац}\cdot c\cdot c_{сх} + k_{г}\cdot c_{сх}$, где c и $c_{сх}$ –

текущие концентрации аминосоединений и хлорангидрида соответственно, τ – время, $k_{ац}$ – константа скорости реакций (1) или (2) ($л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$).

Сопоставление кинетических данных реакций (1) и (2) в растворителе вода (30 масс.%) – 1,4-диоксан показало, что гидразид бензолсульфоновой кислоты существенно уступает по реакционной способности в сульфонилировании *N*-этиланилину, величина $k_{ац} = (5{,}9 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-3}$ ($л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$) ниже на два порядка по сравнению с константой скорости сульфонилирования жирно-ароматического амина $k_{ац} = (1{,}8 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-1}$ ($л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$). Определены и обсуждаются активационные характеристики изученных реакций.

Выражаем благодарность за финансовую поддержку наших работ Министерству образования и науки Российской Федерации.

Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения аренхромтрикарбонильных комплексов нитронов и кротонового альдегида

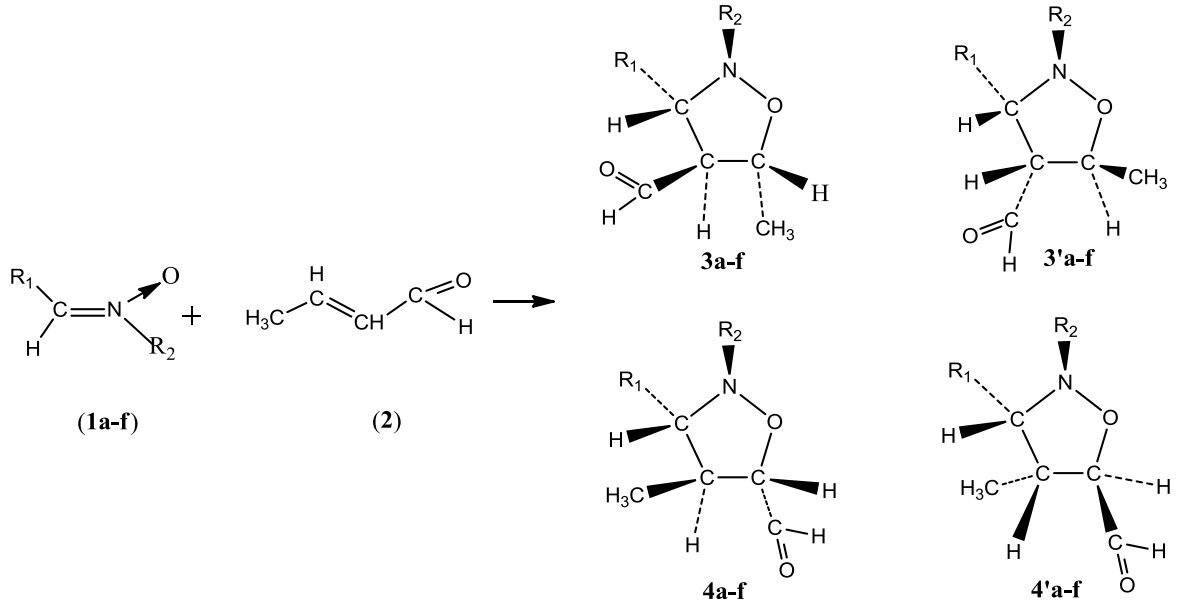
Крылова Н.А., Заровкина Н.Ю., Сазонова Е.В., Артемов А.Н.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: lukovka-94@yandex.ru

Гетероциклические соединения представляют собой большой класс природных и синтетических органических веществ, активно применяемых человеком в фармакологии, медицине, сельском хозяйстве и других сферах. Получение новых представителей такого класса гетероциклов, как изоксазолидины, с помощью реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения явилось целью настоящей работы.

В качестве дипольных агентов процесса циклоприсоединения нами были выбраны C,N-дизамещенные нитроны (**1a-c**) и их аренхромтрикарбонильные аналоги (**1d-f**), а диполярофилом служил кротоновый альдегид. Наличие в данном веществе карбонильной группы открывает широкие возможности к функционализации получаемых изоксазолидинов за счет модификации группы –СОН. Реакции между нитронами и замещенным алкеном протекали в запаянных дегазированных ампулах в среде толуола при 60-80 °С с образованием изоксазолидинов **3,3’,4,4’a-f** в соответствии со схемой 1.

Строение, состав и процентное соотношение в реакционной смеси полученных изоксазолидинов доказано такими методами как ВЭЖХ, УФ-, ЯМР ^{1}Н-спектроскопия и масс-спектрометрия. Установлено, что в отличие от реакций со свободными нитронами **1a-c**, взаимодействие координированных диполей **1d-f** с кротоновым альдегидом (**2**) протекает с высокой регио- и стереоселективностью с образованием соответствующих продуктов **cis-3d-f**.

Схема 1

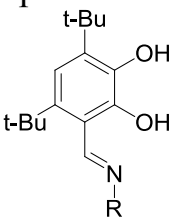


R_1 = Ph, R_2 = CH_3 (**a**); R_1 = R_2 = Ph (**b**); R_1 = Ph, R_2 = t-Bu (**c**); R_1 = $PhCr(CO)_3$, R_2 = CH_3 (**d**); R_1 = $PhCr(CO)_3$, R_2 = Ph (**e**); R_1 = $PhCr(CO)_3$, R_2 = t-Bu (**f**).

Изучение антиоксидантной активности новых производных диалкил-3-гидрокси-салицилового альдегида

Кузнецова В.А.
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород
E-mail: lera-nnov@mail.ru

В данной работе изучена антиоксидантная активность новых производных пространственно-затрудненного катехолальдегида, синтезированных по методике, разработанной в [1].



R = Me (1), $C(CH_2OH)_3$ (2)

Эффективность антиоксидантного действия соединений **1** и **2** оценивали для модельной системы - неферментативной реакции окисления *цис*-9-октадеценовой (олеиновой) кислоты LH. Окисление LH проводили без добавления и в присутствии соединений **1, 2** на водяной бане при t = 60°C в течение 9 ч при постоянной продувке воздухом. Контроль за процессом перекисного окисления LH осуществляли по изменению концентрации гидропероксидов LOOH, являющихся основными продуктами на первоначальной стадии процесса окисления. Концентрации LOOH во всех случаях оценивали по стандартной методике «ГОСТ ISO 3960 – 2013.

Определение перекисного числа. Йодометрическое (визуальное) определение по конечной точке».

Кинетические кривые накопления LOOH без добавок (контроль) и в присутствии соединения **1** имеют экспоненциальный характер, что соответствует начальному участку *S*-образной кривой, которая характерна для цепных радикальных реакций с вырожденным разветвлением. Добавка **1** приводит к значительному увеличению периода индукции пероксидных радикалов по сравнению с контролем. Кинетическая кривая накопления LOOH в присутствии соединения 2 имеет нисходящий характер. Первоначально наблюдается снижение исходного уровня LOOH по сравнению с контролем, а далее концентрация гидропероксидов во времени практически не изменяется.

Полученные результаты свидетельствую о том, что соединения **1** и **2** ингибируют реакцию окисления олеиновой кислоты, выступая в качестве антиоксидантов, а соединение **2** выступает также деструктором гидропероксидов.

Список литературы

[1] Арсеньев М.В., Баранов Е.В., Чесноков С.А., Черкасов В.К., Абакумов Г.А.// Известия РАН, Серия химическая 2013. № 11. С. 2394-2400.

Синтез сополимеров изоборнилакрилата со стиролом различной микроструктуры методом радикальной полимеризации в условиях обратимой передачи цепи

Куликов Е.Е., Лудин Д.В., Зотова О.С., Зайцев С.Д., Дукова С.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: kulikoff.eug@yandex.ru

Радикальная (со)полимеризация является наиболее широко используемым методом получения полимерных материалов. Однако вследствие вероятностного характера этого процесса для макромолекул характерно широкое распределение по составу, стереохимии звеньев и молекулярной массе. Поэтому одним из наиболее актуальных направлений современной полимерной химии является разработка методов контроля указанных характеристик макромолекул.

Среди методов контролируемых радикальных процессов полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации (RAFT-процесс) занимает особое место, поскольку отличается простотой в исполнении, универсальностью и эффективностью.

В работе представлено исследование псевдоживой радикальной гомополимеризации изоборнилакрилата и его сополимеризации со стиролом в условиях обратимой передачи цепи, протекающей по механизму присоединения-фрагментации. Было установлено, что (со)полимеризация в присутствии в качестве агента обратимой передачи цепи бензилдитиобензоата протекает в псевдоживом режиме, на что указывают характерные признаки —

линейная зависимость среднечисловой молекулярной массы от конверсии, низкие значения коэффициента полидисперсности. С использованием олигомерных агентов обратимой передачи цепи (на основе полиизоборнилакрилата и полистирола) реализована блок-сополимеризация.

С практической точки зрения большой интерес представляют амфифильные сополимеры, которые обладают рядом специфичных свойств, в частности, способностью к самоорганизации на нано-уровне. Узкое молекулярно-массовое распределение таких сополимеров играет важную роль в микро- и наноэлектронике, а также в биомедицине. Последующая модификация синтезированных сополимеров различной микроструктуры путем кислотного гидролиза звеньев изоборнилакрилата до акриловой кислоты приводит к образованию амфифильных сополимеров.

Твердые формы комплексов лефлуномида с циклодекстринами и биополимерами: получение и свойства

Куранов Д.Ю.[1,2], Брусникина М.А.[1], Терехова И.В.[1]
[1] *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново*
[2] *Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново*
E-mail: kuranov.mitya@mail.ru

Лефлуномид – высокоэффективный базисный противоревматический препарат, тормозящий темпы роста заболевания и значительно повышающий качество жизни людей, страдающих ревматоидным артритом. Основным недостатком это лекарственного вещества является низкая растворимость, вследствие чего возникает необходимость применения больших дозировок лекарства для достижения дозы насыщения. Такой подход может сопровождаться серьезными токсическими эффектами. Циклодекстрины и биополимеры – безопасные соединения, не накапливающиеся в организме, которые используются в фармацевтике в качестве солюбилизаторов. Комбинация этих вспомогательных веществ в лекарственной композиции может привести к существенному повышению растворимости лефлуномида, также добиться и других желаемых результатов, как, например, эффект пролонгированного действия.

В предыдущих наших работах нами было изучено комплексообразование лефлуномида с циклодекстринами и биополимерами в водных растворах, имитирующих биологические среды человеческого организма. Цель данной работы состояла в получении комплексов лефлуномида с гидроксипропил-β-циклодекстрином и водорастворимыми полимерами (полиэтиленгликоль и гидроксипропилметилцеллюлоза) механохимическим способом на планетарной шаровой мельнице и посредством лиофильной сушки. Существование комплексов лефлуномид/циклодекстрин и лефлуномид/циклодекстрин/полимер было доказано с привлечением ДСК, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Авторы выносят благодарность РФФИ за оказанную финансовую поддержку работы (проект №15-43-03017-р-центр-а).

Хромато-масс-спектрометрическое исследование производных индазола

Курбатова Е.А.[1], Кустова Т.П.[1], Лисихин Г.Л.[2]
[1]*Ивановский государственный университет, Иваново*
E-mail: ya.katrynka@yandex.ru
[2]*Экспертно-криминалистический центр УМВД России по Ивановской области, Иваново*

Производные индазола представляют интерес в связи с их использованием для синтеза наркотических и психотропных веществ. В настоящее время существуют проблемы с идентификацией этих объектов. Одним из лидирующих методов, используемых для надежной и достоверной идентификации наркотических веществ, является хромато-масс-спектрометрия. В данной работе с помощью этого метода исследовано несколько производных индазола, а также предложены возможные пути их фрагментации.

Работа выполнялась в лаборатории Экспертно-криминалистического центра УМВД России по Ивановской области. Определение соединений проводили на масс-спектрометрической системе Хроматэк DSQ-II с использованием газового хроматографа фирмы «Кристалл 5000.2». В качестве примера на рисунке приведен масс-спектр одного из объектов исследования.

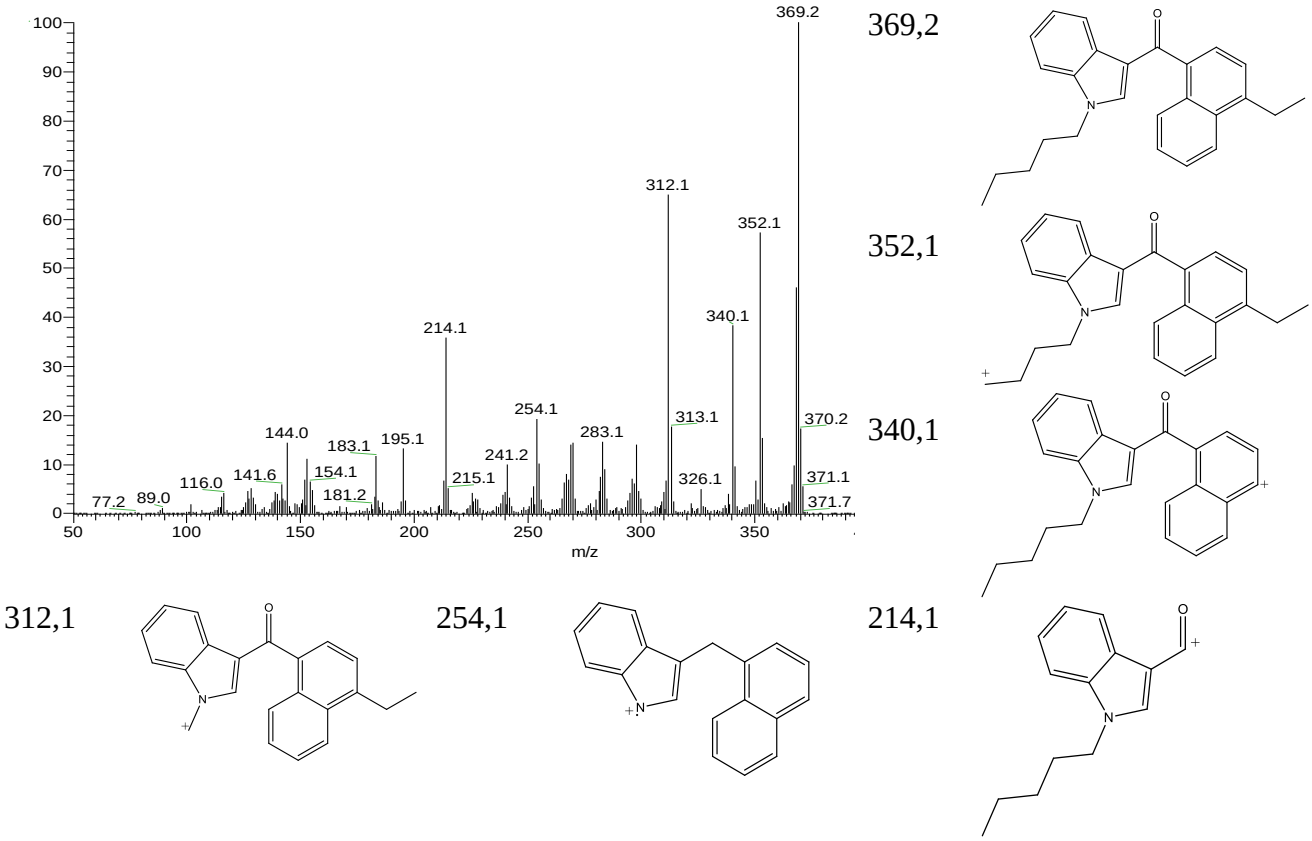


Рис. Масс-спектр (4-этилнафталин-1-ил)(1-пентил-1Н-индол-3-ил)метанона (JWH-210) (τ = 18,66 мин).

Исследование карбонилирования полифтораромaтических соединений в условиях кислотного катализа на примере взаимодействия полифторалкилбензолов с CO в SbF_5

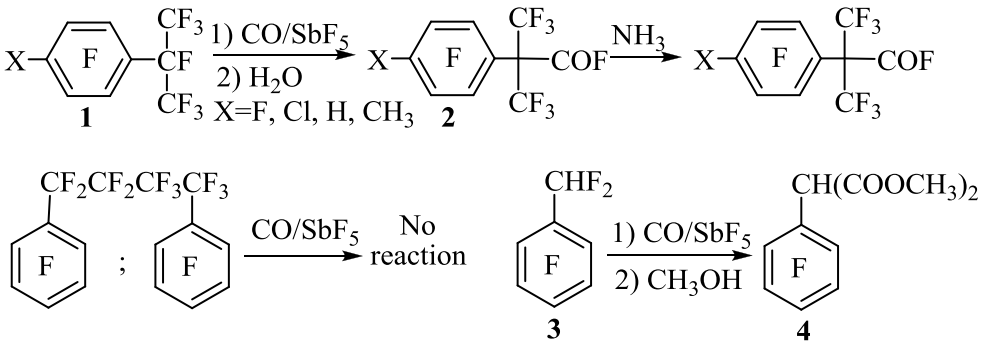
Курзенков И.В.
Новосибирский государственный университет, Новосибирск
E-mail: kiv_65region@mail.ru

В углеводородном ряду известно большое число примеров карбонилирования различных соединений в кислотных системах, протекающих через присоединение молекулы CO к катионам, генерируемым различными способами из этих соединений. В то же время, несмотря на большое разнообразие реакций полифторированных катионов, примеры их вовлечения в реакцию карбонилирования до недавнего времени отсутствовали [1].

В работе синтезированы 4-X-перфтор-1-изопропилбензолы (**1**) (X = F, Cl, H, CF_3, CH_3, OCH_3) и изучено их поведение в системе CO–SbF_5. Найдено, что ряд из них вступают в реакцию карбонилирования при атмосферном давлении CO и комнатной температуре, давая фторангидриды (**2**). Показано, что степень превращения исходного субстрата в реакции карбонилирования зависит от природы заместителя X и возрастает с увеличением его донорной способности. Фторангидриды (**2**) были превращены в соответствующие амиды взаимодействием с аммиаком.

Перфтор-*н*-пропилбензол в реакцию с CO–SbF_5 в аналогичных условиях не вступает, равно как и перфтортолуол. В тоже время гептафтортолуол (**3**) легко карбонилируется, давая после обработки реакционной смеси метанолом диэфир (**4**).

Обнаруженные реакции являются первым примером карбонилирования полифторированных алкилароматических соединений в кислотных системах.



Список литературы

[1] Zonov Ya.V., Karpov V.M., Platonov V.E. J. Fluorine Chem. 2014, 162, 71.

Особенности (со)полимеризации акрилонитрила под действием каталитических систем на основе бромида меди (I)

Курочкина Д.Ю., Гришин И.Д.
Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: Dk-chem@mail.ru

Акрилонитрил и его сополимеры находят важное применение в химической промышленности в качестве основы для получения различных синтетических волокон. Важной областью применения полиакрилонитрильных (ПАН) волокон является производство углеродных волокон (УВ), являющихся ценным конструкционным материалом. Основные требования, предъявляемые к ПАН-прекурсору - высокое значение среднечисленной молекулярной массы (ММ) и низкое значение коэффициента полидисперсности.

Радикальная полимеризация с переносом атома – один из наиболее эффективных методов контролируемой радикальной полимеризации, позволяющий работать с широким кругом мономеров в «мягких» условиях и получать полимеры с заданными молекулярно-массовыми характеристиками.

В данной работе нами изучена возможность применения систем на основе галогенидов меди(I) в сочетании с азотсодержащими лигандами для получения качественного ПАН-прекурсора. Установлено, что предложенные системы способны инициировать полимеризацию акрилонитрила по указанному механизму и проводить ее до высоких конверсий.

Использование системы на основе бромида меди(I), 2,2’-бипиридила в качестве комплексообразующего лиганда и металлической меди как агента для регенерации катализатора дает возможность проводить процесс до конверсии порядка 80%. Полимеризация характеризуется линейным увеличением ММ с увеличением конверсии. Предложенная система была использована для получения сополимера акрилонитрила с метилакрилатом и диметилитаконатом.

Системы на основе бромида меди(I) и трис[(2-пиридил)метил]амина и органическими соединениями в качестве восстановителей катализатора оказались более эффективными с точки зрения получения узкодисперсного полиакрилонитрила с высокой ММ. Полимеризация протекает до высоких конверсий, при этом отмечается линейный рост значений ММ. Значения определенных ММ полученных полимеров хорошо согласуются с теоретическими значениями. Коэффициент полидисперсности образцов не превышает 1.6.

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

Влияние микроструктуры полимерной пленки на описание кинетики высвобождения лекарства

Лаздин Р.Ю., Шуршина А.С.
Башкирский государственный университет, Уфа
E-mail: anzhela_murzagil@mail.ru

Внимание ученых привлекают полимеры, производство которых основано на возобновляемых ресурсах. Одним из таких полимеров является хитозан (ХТЗ), который находит широкое применение в различных областях медицины. Перспективным направлением является использование его в качестве пролонгированной терапевтической формы. Степень пролонгирования будет определяться значением коэффициента диффузии лекарственного вещества (ЛВ) из полимерной матрицы, рассчитываемого к единице площади поверхности образца. Поэтому необходимо учитывать тот факт, что геометрические размеры пленочных образцов могут отличаться от реальных. В связи с этим, учет шероховатости пленки может существенным образом сказаться на значениях коэффициентов диффузии.

Целью данной работы стало исследование влияния рельефа поверхности на значения коэффициентов диффузии ЛВ из полимерной матрицы. В качестве ЛВ использовали сульфат амикацина (АМ) и цефазолина натриевую соль (ЦФЗ). Структуру поверхности пленок оценивали методом лазерной сканирующей микроскопии на приборе LSM-5-Exciter (Carl Zeiss, Germany). Разрешение по шкале «ХУ»-100 нм, по шкале «Z»-10 нм.

Данные лазерной сканирующей микроскопии свидетельствуют о том, что все пленочные образцы, полученные удалением растворителя, имеют рельефную шероховатую поверхность. У исходной пленки ХТЗ, полученной из раствора в уксусной кислоте, заметна сильная интерференция поверхности, вызванная ее неоднородностью. Обращает на себя внимание значительная разница в интерференции поверхности, контактирующей с поверхностью подложки (интерференция невелика) и воздуха (интерференция существенно больше). При введении в пленку ЛВ эффект интерференции поверхности, а следовательно и общая неоднородность поверхности, в существенной мере уменьшается. Более того, уменьшается и различие в величине интерференции нижней и верхней поверхностей.

Очевидно, что вследствие шероховатости поверхности, реальная поверхность пленки существенно выше, нежели геометрическая. Так, например, реальная площадь пленки ХТЗ S_p в 4.8 раз больше со стороны воздуха, и в 1.8 раз больше со стороны подложки, т.е. в среднем в 3.3 раза больше, чем геометрическая площадь $S_r = a*b$. Несмотря на то, что введение ЛВ во всех случаях сопровождается уменьшением шероховатости поверхности, различие в значениях S_p и S_r для лекарственных пленок все-таки достаточно существенно, что находит отражение в значениях коэффициентов диффузии.

Таким образом, учет реальной поверхности образца оказывает существенное влияние на значения коэффициента диффузии.

Изучение реакций обмена кислотных остатков в соединениях Ph_3Sb^V

Лаханина Е.А., Гущин А.В.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: liza-lakhanina@mail.ru

В настоящее время перспективным является получение органических соединений металлов 15 группы и исследование их реакций в органическом синтезе, металлокомплексном катализе, для получения полимеров и лекарственных веществ. Наиболее успешным способом получения веществ типа R_3MX_2 (где R = Ar, Alk; X = R'COO) является окислительный метод:

$$Ar_3\mathrm{Sb} + 2\mathrm{RCOOH} + \text{t-BuOOH} \rightarrow Ar_3\mathrm{Sb}(CO_2\mathrm{R})_2 + \text{t-BuOH} + H_2\mathrm{O}$$

Но данный способ отнюдь не универсален.

В поисках альтернативных методов синтеза пятивалентной сурьмы с органическими лигандами был опробован обмен кислотными остатками соединений Ph_3Sb^V. Для модельной реакции были взяты такие компоненты, как дихлорид трифенилсурьмы и ацетат натрия в мольном соотношении 1:2. В качестве растворителей применялась система хлористый метилен – вода. Температура – комнатная.

Ожидаемым результатом было получение только диацетата трифенилсурьмы. Однако мы получили смесь продуктов, в которой кроме диацетата трифенилсурьмы содержались и другие вещества.

Полученные продукты реакции исследовали методом ЯМР в дейтерохлороформе. В спектре ^{1}H-ЯМР для реакции обмена имеются сигналы протонов в области слабого поля, подтверждающие наличие фенильных групп (δ=7.95-8.10 м.д. – *орто*-протоны фенильных групп, δ=7.45-7.55 м.д. – *мета*- и *пара*-протоны фенильных групп), а также в области сильного присутствуют сигналы протонов метильной группы (δ=1.83 м.д.) от диацетата трифенилсурьмы и сигналы протонов неизвестного вещества (δ=1.93 м.д.).

Таким образом, процесс обмена кислотными остатками соединений Ph_3Sb^V при комнатной температуре сопровождается побочными процессами.

Межбелковые взаимодействия как инновационная мишень в онкологии

Лесаева Е.А., Войтович Ю.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail:lesaevazhenja@rambler.ru

В последнее время наиболее актуальной в онкологии является проблема связи природы межбелковых взаимодействий в клетках и возникновения опухолевых заболеваний. Особую роль в образовании белковых комплексов играют BET-белки, способствующие течению транскрипции генов, вовлеченных в воспалительный процесс. Ингибирование BET-белков, т.е.

прекращение транскрипции, является важной терапевтической мишенью, а потенциально новые молекулы ингибиторов, подавляющие устойчивость раковых клеток – прорывом в современной онкологии [1].

На основании вышеизложенного в данной работе были предложены соединения (рис.1), способные к ингибированию BET-белков и определена методика синтеза данных соединений (схема 1) для последующего изучения их противоопухолевых свойств [2].

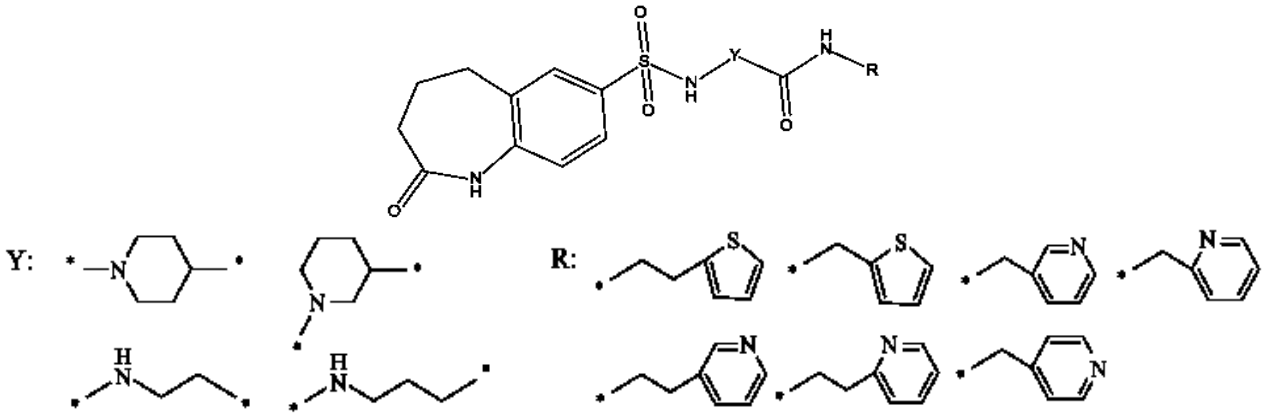


Рис.1

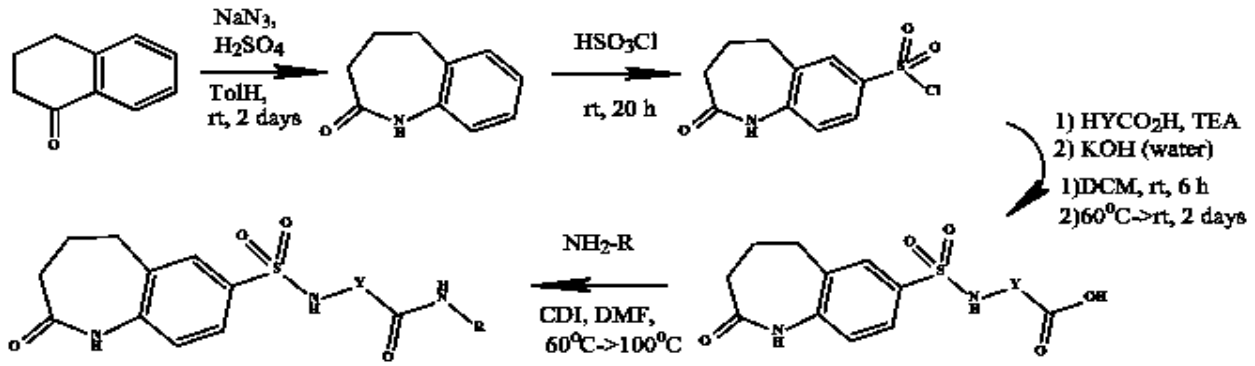


Схема 1

В настоящее время вышеуказанные соединения продолжают синтезироваться, часть из них находится на стадии исследований их свойств *in vitro* и *in vivo*.

Список литературы

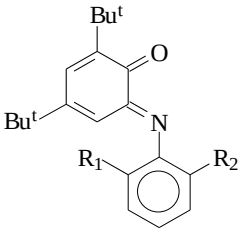
[1] Jeff Settleman. Bet on drug resistance. Nature, 2015, 529, 289-290.

[2] Paul V. Fish, Panagis Filippakopoulos, Gerwyn Bish et al. Identification of a Chemical Probe for Bromo and Extra C‑Terminal Bromodomain Inhibition through Optimization of a Fragment-Derived Hit. J.Med.Chem., 2012, 55, 9831-9837.

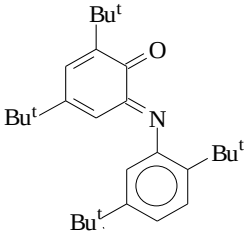
Радикальная полимеризация метилметакрилата с участием *о*-иминобензохинонов

Лизякина О.С.[1], Ваганова Л.Б.[1], Чегерев М.Г.[2], Пискунов А.В.[2], Гришин Д.Ф.[1]
[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

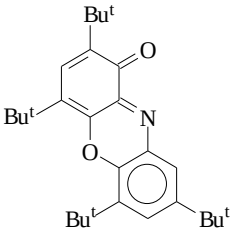
Целью работы явилось изучение влияния ряда *о*-иминобензохинонов на процессы полимеризации метилметакрилата (**ММА**), инициируемых динитрилом азоизомасляной кислоты **(ДАК)**. Варьировались различные условия: температура, соотношение реагентов и УФ-излучения. Объектами исследования выбраны *о*-иминохиноны ***1-2*** и феноксазин ***3***.



1а-г: *$R_{1,2}$ = Me (**а**), R_1 = Me, R_2 = Et (**б**), $R_{1,2}$ = Et (**в**), $R_{1,2}$ = Pr^i (**г**)*



2



3

Установлено, что роль исследуемых соединений зависит от их состава и структуры. Так, *о*-иминохиноны ***1а-г*** при 50-90°С позволяют провести инициируемую полимеризацию ММА без гель-эффекта. Среднечисленные молекулярные массы (**ММ**) полиММА, синтезированного с участием ***1а-г***, пропорционально возрастают с конверсией. В случае ***1в-г*** коэффициенты полидисперсности удается сохранить в пределах 1.4-2.0 вплоть до максимальных конверсий ММА. На основе полиММА, полученного с использованием различных концентраций ***1а-г***, проведена постполимеризация ММА и его сополимеризация со стиролом.

При введении ***2*** гель-эффект при 70-90°С сохраняется, а предельная степень превращения снижается до ~ 70%. Зависимости ММ полиММА от конверсии носят сложный характер, что обусловлено бимодальностью их кривых молекулярно-массового распределения. В случае ***3*** выход полиММА не превышает 30%, а значения ММ остаются неизменными и составляют, например, ~ 40000 при 70°С.

Таким образом, процессы полимеризации ММА с участием ***1а-г*** проходят в режиме обратимого ингибирования. При этом регулирующая способность *о*-иминохинонов зависит от состава арильного фрагмента и условий процесса.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки (проект №736).

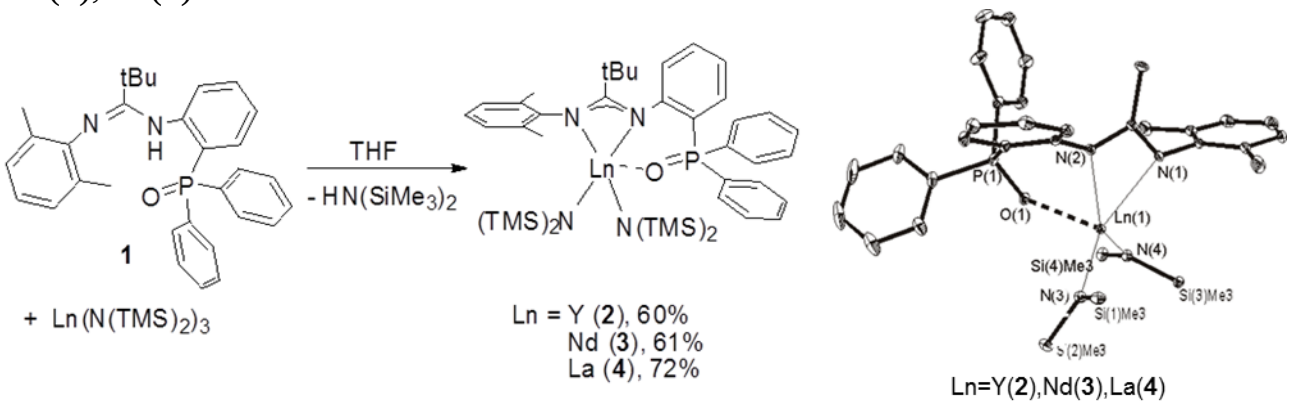
Список литературы

[1] Ваганова Л.Б. и др. / Известия АН, Сер. хим., 2016 (отправлена в редакцию, регистрационный номер 4422).

Диамидные комплексы редкоземельных элементов с тридентатным амидинатным лигандом. Синтез, строение и изучение каталитической активности в полимеризации изопрена и *rac*-лактида

Линникова О.А., Толпыгин А.О., Черкасов А.В., Глухова Т.А., Трифонов А.А.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород
E-mail: lesek93@mail.ru

По реакции элиминирования $HN(SiMe_3)_2$ между тридентатным амидином 2-(P(O)Ph_2)PhNHC(*t*Bu)(2,6-$Me_2C_6H_3$) (**1**) и трисамидными производными ($Ln(N(SiMe_3)_2)_3$, Ln = Y, Nd, La) нами была получена серия новых диамидных комплексов РЗЭ 2-(P(O)Ph_2)PhNC(*t*Bu)(2,6-$Me_2C_6H_3$)$Ln(N(SiMe_3)_2)_2$ Ln = Y(**2**), Nd(**3**), La(**4**).



Методом РСА установлено, что комплексы **2-4** бессольватные, при этом наблюдается внутримолекулярная координация $Ph_2P{=}O$ группы на центральный атом металла. Диамидные производные **2-4** в составе трехкомпонентных каталитических систем **2**–**4**/борат/AlR_3 (AlR_3 = Al*i*Bu_3, Al*i*Bu_2H; борат = $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$, $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$) являются активными в полимеризации изопрена. Нами было изучено влияние природы вводимого в каталитическую систему алюминийорганического сокатализатора, а также соотношения [Ln]/[AlR_3] на активность, регио- и стереоселективность в полимеризации изопрена. Показано, что полученные нами диамидные комплексы являются эффективными катализаторами полимеризации с раскрытием цикла *rac*-лактида и позволяют достичь количественной конверсии до 500 эквивалентов мономера в растворе толуола за 30 мин при комнатной температуре. Комплексы **2-4** в присутствии *i*PrOH, который выполняет роль передатчика цепи, позволяют проводить “*immortal*” полимеризацию *rac*-лактида.

Возможности управления составом сополимеров при использовании каталитической системы три-н-бутилбор – п-хинон

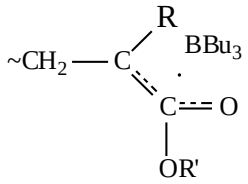
Лудин Д.В.[1], Зотова О.С.[1], Куликов Е.Е.[1], Дукова С.В.[1]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*

Регулирование состава и микроструктуры сополимеров в условиях радикальной (со)полимеризации является одним из важнейших направлений в современной полимерной химии. Управлять указанными характеристиками можно путем изменения активностей мономеров и радикалов при введении каталитической системы три-*н*-бутилбор – *п*-хинон.

Для выявления влияния системы три-*н*-бутилбор – *п*-хинон на состав сополимера нами были исследованы мономерные пары стирол – метилметакрилат, стирол – метилакрилат, стирол – трет.бутилакрилат, винилацетат – N-винилпирролидон, винилацетат – стирол.

Во всех случаях наблюдается изменение состава сополимеров, полученных в присутствии три-*н*-бутилбора и *п*-хинонов, а именно, обнаружено увеличение относительной активности менее активного мономера. Данные изменения вызваны двумя эффектами, имеющими различную природу.

Для систем стирол – метилметакрилат, стирол – метилакрилат отклонения в константах сополимеризации вызваны координационным взаимодействием макрорадикалов с борорганическим соединением:



,

где R = H, Me; R’ = Me, t-Bu.

В случае мономерных пар, содержащих винилацетат, причиной изменения относительных активностей является эффект избирательной сольватации, который выражается в зависимости состава сополимера от молекулярной массы. Для системы стирол – трет.бутилакрилат эффекты координирования и избирательной сольватации совместно влияют на относительные активности мономеров. В табл. 1 представлены относительные активности мономеров при сополимеризации стирола и трет.бутилакрилата, полученные в присутствии различных регуляторов молекулярной массы.

Таблица 1. Относительные активности стирола (M_1) и трет.бутилакрилата (M_2).

Инициатор	Тип регулятора ММ	*T*, ºC	r_1	r_2
ДАК	-	70	0.63	0.06
ЦПК	-	35	0.60	0.10
ДАК	$C_{12}H_{25}SH$	70	0.66	0.12
ДАК	Bu_3B	70	0.62	0.17
ДАК	Bu_3B – 2,3-diMeBQ	70	0.64	0.36
ЦПК	Bu_3B – 2,3-diMeBQ	35	0.67	0.38
ДАК	Bu_3B – 2,5-diBu^tBQ	70	0.62	0.31

Получение полианионов на основе 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтена (dpp-bian)

Лукина Д.А.
ННГУ им. Н.И Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород
e-mail: darja.lukina2016@yandex.ru

Полианионы – молекулы, имеющие анионы с большим отрицательным зарядом. В 2003 году были синтезированы натриевые комплексы анионов $(dpp\text{-}BIAN)^{n-}$ (n = 1, 2, 3 или 4) и до настоящего времени других соединений на основе три- и тетра-аниона dpp-BIAN не изучалось [1]. Более того, dpp-BIAN является в настоящее время единственным соединением, четыре анионных формы которого выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы методом РСА.

Образование дианиона происходит по реакции нейтрального лиганда dpp-BIAN с щелочноземельным металлом либо по обменной реакции динатриевого комплекса $(dpp\text{-}BIAN)Na_2$ с солью соответствующего металла (Схема 1). Прямым восстановлением dpp-BIAN металлом удается получить тетраанионные комплексы только для щелочных металлов, поэтому дальнейшее восстановление полученных комплексов до три- и тетрааниона происходит под действием щелочных металлов (Схема 2).

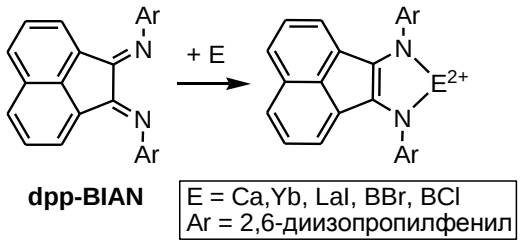


Схема 1

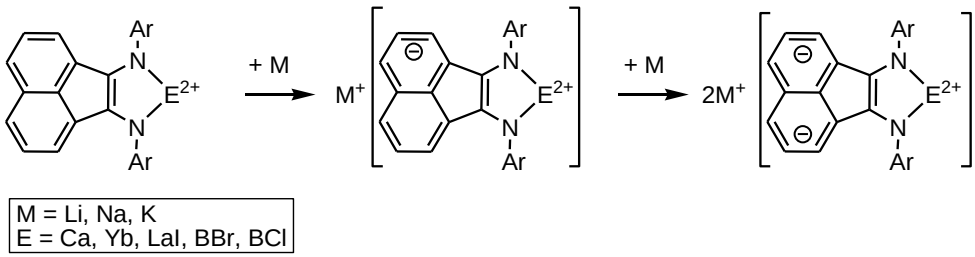


Схема 2

Полученные комплексы охарактеризованы методами ЯМР, ЭПР, ИК-спектроскопии, а также методом РСА. Было показано, что в зависимости от стехиометрии образуются продукты с различным соотношением металлов, что отражается на упаковке катионов металлов в сфере полианионных лигандов.

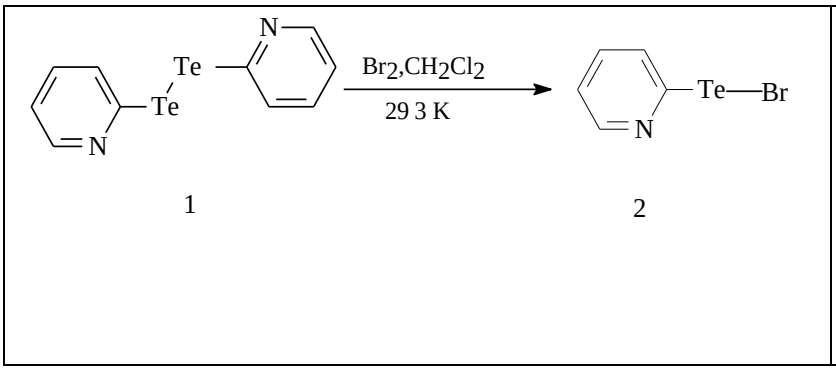
Список литературы

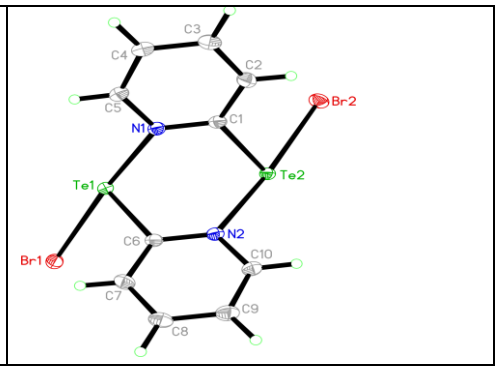
1. I.L. Fedushkin, A.A. Skatova, V.A. Chudakova, G.K. Fukin, Angew. Chem. Int. Ed, 2003, 42, 3294-3298.

Синтез, структура и свойства 2-пиридинтеллуренилбромида

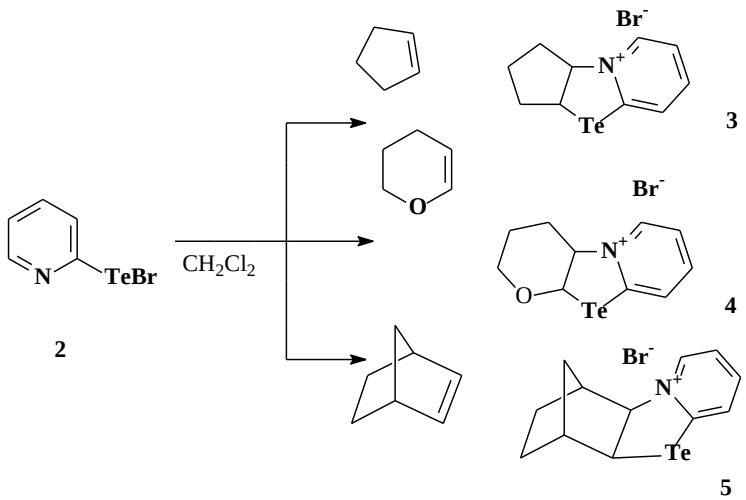
Лукьянова Ю.М., Мацулевич Ж.В., Борисов А.В.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород
E-mail: obchim@nntu.nnov.ru; julylu@rambler.ru

При взаимодействии ди(2-пиридин)дителлурида (**1**) с бромом в хлористом метилене с количественным выходом образуется 2-пиридинтеллуренилбромид (**2**). В кристаллическом состоянии молекулы 2-пиридинтеллуренилбромида (**2**) димеризуются вследствие межмолекулярной координации атомов азота и теллура. Димеры соединения (**2**) в кристалле стабилизированы различными межмолекулярными взаимодействиями с соседними молекулами (Te…N).





Реакционная способность полученного соединения (2) была изучена в реакциях с непредельными углеводородами в хлористом метилене с образованием новых гетероциклических систем (**3-5**) (продукты присоединения-циклизации с замыканием цикла атомом азота пиридинового кольца исходного реагента) – солей *производных [1,3]теллуразоло[3,2-a]пиридиния-4*. Методом спектроскопии1Н ЯМР выявлены синтетические и механистические аспекты гетероциклизации соединений.



Исследование свойств полиметилметакрилата, содержащего добавки дикротоната трифенилсурьмы и трифенилвисмута

Малеева А.И., Калистратова О.С., Гущин А.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: AlevtinaMaleeva@mail.ru

Исследования в области получения и применения полимерных материалов, содержащих добавки металлорганических соединений – одно из быстроразвивающихся направлений современной фундаментальной и прикладной химии. Модифицированные тяжелыми металлами полимеры обладают рядом новых полезных свойств, в частности, рентгеноконтрастностью и сцинтилляционными свойствами.

Целью данной работы было получение полиметилметакрилата (ПММА), с различным содержанием дикротоната трифенилсурьмы (ДКрТФС) и трифенилвисмута (ДКрТФВ), для сцинтилляционных детекторов, и исследование влияния этих добавок на свойства ПММА.

Синтез металлосодержащих полимеров проводили методом блочной полимеризации при 60ºС в дегазированных запаянных ампулах с пероксидом бензоила (0.3% масс.) в качестве инициатора, с последующей дополимеризацией при 100ºС. Концентрации дикротоната трифенилсурьмы и трифенилвисмута были в диапазоне от 0% до 5% масс. При этом получены прозрачные, твердые, невспененные материалы.

Для синтезированных полимеров исследованы: молекулярно-массовые распределение, содержание остаточного мономера, оптические свойства.

Методом гель-проникающей хроматографии установлено, что полученные полимеры характеризуются высокими значениями молекулярных масс – более 3×10^6. Не наблюдается зависимости молекулярных масс от содержания ДКрТФС и ДКрТФВ. Коэффициент полидисперсности указывает на свободно-радикальный механизм процесса.

Для определения остаточного метилметакрилата была разработана методика хроматографического определения остаточного мономера. Определение осуществляли методом ГЖХ на хроматографе Цвет-162 с пламенно-ионизационным детектором; колонка 0.3×300 см, 10% Reoplex-400 на Inerton AW 0.20-0.25мм; температура колонки 110ºС, испарителя 200ºС, газ носитель – аргон. В качестве растворителя использован дихлорметан. Установлено, что содержание остаточного мономера в полученном нами металлосодержащем ПММА не превышает 0,5%.

Методом УФ-анализа установлено, что добавки ДКрТФС не влияют на светопропускание полимера, однако ДКрТФВ окрашивает полимер в желтый цвет и заметно влияет на светопропускание, что ограничивает его применение.

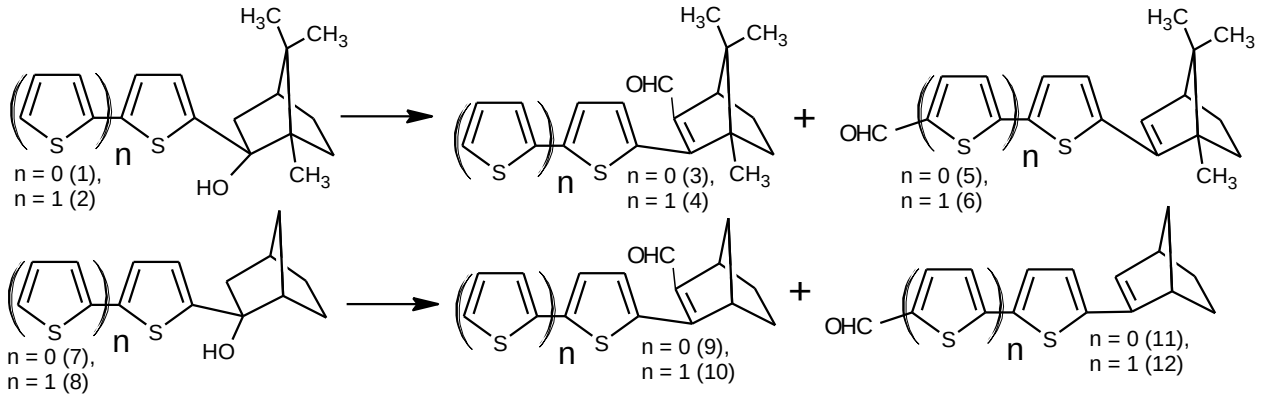
Исследование пропускания рентгеновского излучения выявило, что добавки данных соединений снижают пропускание до 80% по сравнению с чистым полимером.

Бициклоалкилтиофены и 2,2’-битиофены в реакции Вильсмейера-Хаака

Манькова П.А., Мешковая В.В., Юдашкин А.В.
Самарский государственный технический университет, Самара
E-mail: ayudashkin@mail.ru

Органические соединения на основе циклогексилбифенилкарбонитрила составляют основу жидкокристаллических систем для дисплеев с повышенным быстродействием [1]. Ближайшие гетероаналоги – производные 2,2’-битиофена с различными сочетаниями электроноакцепторных заместителей и 2-адамантильного фрагмента – представляют интерес как перспективные соединения с нелинейными оптическими свойствами [2].

Реакция Гриньяра 2-тиенил- и 2,2’-битиофен-5-илмагнийбромидов с камфорой или норкамфорой приводит к образованию устойчивых третичных спиртов – камфаролов (1, 2) и норкамфаролов (7, 8). Третичные спирты при взаимодействии с подготовленным комплексом Вильсмейера-Хаака (ДМФА-$POCl_3$) претерпевают дегидратацию до олефинов, которые формилируются с образованием соединений (3-6, 9-12):



С целью направленного поиска новых органических люминофоров формильные группы преобразованы в карбонитрильные. Синтезированные соединения 2,2’-битиофенового ряда проявляют люминесцентные свойства в диапазоне длин волн от 420 до 560 нм с квантовым выходом до 0,6.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-43-02565.

Список литературы

[1] Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В. Жидкокристаллические материалы. – М.: Химия. 1989. 288 с.

[2] Meshkovaya V.V., Yudashkin A.V., Klimochkin Y.N. // Dyes and Pigments, 2015. V. 113. P. 435-446.

Синтез полимерных нанокомпозитов через растворную радикальную полимеризацию мономеров в присутствии функционализированных углеродных нанотрубок

Маркелова Е.С, Захарычев Е.А., Емельянов Д.Н.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: markelova-e.c@yandex.ru

Одним из перспективных направлений исследований в области композиционных материалов является создание полимерных композитов на основе углеродных нанотрубок (УНТ). Уникальная структура УНТ обуславливают возможность создания композиционных материалов с высокими значениями прочности, электропроводности, расширенным интервалом рабочих температур и некоторыми специальными свойствами.

Создание таких материалов является сложной задачей, связанной в первую очередь с агломерацией УНТ (их удельная поверхность достигает 1000 $м^2/г$), препятствующей равномерному распределению нанотрубок в полимере.

Наиболее перспективным путем для решения указанных выше проблем является функционализация УНТ – химические превращения, ведущие к образованию активных функциональных групп на поверхности нанотрубок. Функциональные группы на поверхности УНТ способствуют получению устойчивых дисперсий нанотрубок в полярных растворителях. Проведение растворной радикальной полимеризации виниловых мономеров в таких растворителях в присутствии функционализированных УНТ является перспективным способом получения полимерных композитов с равномерно распределенными в объёме нанотрубками.

В данной работе были подобраны оптимальные условия функционализации, при которых на поверхности УНТ образуется достаточное количество функциональных групп (в основном карбоксильных) для получения устойчивых относительно концентрированных дисперсий в диметилформамиде, и при этом сохраняется структура углеродного скелета нанотрубок. Оптимальные по свойствам функционализированные УНТ получаются при обработке исходных нанотрубок марки «Таунит-М» (ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов) в смеси концентрированных серной и азотной кислот в течение 30 мин при температуре 90°С. В таких условиях получаются функционализированные УНТ с общим содержанием кислорода (10,04±0,69) %, содержанием карбоксильных групп (1,8±0,1) %, коллоидной растворимостью в диметилформамиде 5,5 г/л. Дисперсии таких УНТ в диметилформамиде устойчивы в течение нескольких месяцев и не разрушаются в условиях растворной полимеризации.

С использованием полученных дисперсий была проведена растворная полимеризация стирола и получены композиты полистирол – УНТ. Полученные композиты не имеют видимых включений, что свидетельствует о равномерном распределении функционализированных УНТ в полимере.

Изучение взаимодействия карбоксиметилцеллюлозы с мицеллами золя йодида серебра

Мустакимов Р.А., Гимаева Ф.Р.
Башкирский государственный университет, г. Уфа
E-mail: robmust@mail.ru

В качестве полимерных комплексов (ПК), которые могут использоваться как основа для мазей и других мягких лекарственных форм, все чаще находят применение производные и комплексные соединения на основе целлюлозогликолевой кислоты, в частности ее натриевой соли (КМЦ-Na).

Одним из подходов создания стабильных наноструктурированных дисперных систем с регулируемыми размерами может быть использование способности макромолекул к самосборке путем межмолекулярной ассоциации через нековалентные связи. К примеру, это могу быть полимер-коллоидные комплексы (ПКК) КМЦ-Na с неорганическими коллоидными частицами лиофобных золей (в данной работе это золь йодида серебра).

Использовались образцы КМЦ-Na (Спб, ЗАО "Вектон") и золи AgI с отрицательно и положительно заряженными мицеллами, полученные по стандартной методике из 0,01 Н раствора $AgNO_3$ и 0,01 Н раствора KI в объёмном соотношении 10:5 и 5:10. Дисперсные системы на основе ПКК КМЦ-Na с коллоидными частицами йодида серебра получены смешением водного раствора КМЦ-Na с концентрацией 0,2 % со свежеприготовленными золями AgI. В соответствии с методом спектра мутности размеры частиц КМЦ - Na с отрицательного золя AgI равны 69 - 125 нм

При добавлении к раствору КМЦ-Na золя AgI с отрицательно заряженными мицеллами отмечается рост значений оптической плотности полимер-коллоидной дисперсии. По всей видимости это связано с тем, что значение оптической плотности самого золя D=0,09 лежит выше значения оптической плотности раствора КМЦ-Na (D=0,006).

Нерастворимые комплексы образуются путем смешивания КМЦ-Na с положительно заряженными мицеллами золя AgI при любом соотношении исходных компонентов. Об этом может свидетельствовать резкий рост оптической плотности.

Было установлено, что при использовании в качестве полимерного протектора частиц золя AgI полиэлектролита КМЦ-Na значительный вклад в формирование ПКК вносят специфическая адсорбция и электростатическое взаимодействие ионизированных функциональных групп полимера с заряженными частицами золя йодида серебра.

Изучение термостабильности моно- и бисфенольных антиоксидантов, полученных на базе метилбензилированного фенола

Насертдинова А.Д. , Хусаинов А.Д., Черезова Е.Н.
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань
E-mail: alsu_danilovna@mail.ru

Для антиокислительной (АО) стабилизации полимеров и полимерных материалов широко используют алкилзамещенные фенолы, в значительно меньшей степени – арилзамещенные. Достаточно высокое АО действие проявляет смесь моно-, ди- и тризамещенных метилбензилированных фенолов (МБФ), получаемых при катализируемом кислотами взаимодействии фенола с винилбензолом. Целью настоящей работы является изучение АО свойств МБФ, конденсированных с использованием формальдегида и гексаметилентетраамином (ГМТА).

В ходе работы проведена комплексная оценка стабилизирующего действия МБФ и его конденсированных с использованием формальдегида и ГМДА производных при термоокислении бутилкаучука с использованием физико-химических методов. Полученные экспериментальные данные о времени до начала поглощения полимером кислорода, определенные методом ДСК, свидетельствуют о том, что индукционный период до начала окисления БК, содержащего МБФ, сравним с индукционными периодами окисления БК, стабилизированного Агидолом 2 или Ирганоксом 1010 (таблица 1). Конденсация МБФ параформом (МБФ(П)) и ГМТА (МБФ(У)) приводит к повышению эффективности действия стабилизатора.

Таблица 1. Индукционные периоды до начала окисления бутилкаучука на воздухе (метод ДСК, воздух, динамический режим со скоростью нагрева 5 °С/мин, $C_{АО}$ =0,2 % мас.)/

Стабилизатор	$\tau_н$,мин
Без стабилизатора	210
С агидолом 2	240
С ирганоксом 1010	240
С МБФ	240
С МБФ(У)	240
С МБФ(П)	260

По-видимому, более низкая эффективность стабилизирующего действия МБФ по сравнению с продуктами его взаимодействия с параформом и ГМДА, может быть связана с повышением термической стабильности антиокисдантов МБФ(П) и МБФ(У). Так, если МБФ начинает терять массу при 150°С, то продукты его конденсации с параформом и ГМДА на 50-60°С термостабильнее.

В качестве характеристики термостойкости БК принята температура, при которой полимер начинает терять массу. Видно, что из ряда расмотренных стабилизаторов наиболее эффективным является стабилизатор МБФ(П).

ИК спектроскопия ферментативного модифицированного льна

Новикова А.И., Аникина Е.Н., Логинова В.А.,Чешкова А.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

Волокнистые полимеры, содержащие малоизменные лигнины, дубильные и красящие вещества ароматической природы представляют особую ценность в качестве компонента перспективных экологически чистых природных композиционных материалов с биоцидными свойствами широкого назначения для строительной, химической промышленности, фармацевтики, косметологии, пищевой, легкой и текстильной промышленности. Химические свойства лигнина и его количество во многом определяют свойства сырья, полуфабрикатов и материалов на их основе. В частности, количество и качественный состав лигнина, существенно изменяет биоцидные, сорбционные и механические свойства котонина, выработанного на основе льняного волокна. Развитие и решение фундаментальной проблемы роли лигнина в процессах делигнификации или модификации льняного волокна имеет большое значение для разработки современной концепции создания экологически чистых технологий переработки льносырья в котонин и волокнисто-полимерные материалы.

Цель настоящего исследования состояла в выявлении методами ИК спектроскопии специфики качественного состава котонина, полученного по жидкостной ферментативной технологии и котонина, выработанного с использованием рентабельной ферментативной обработки по маломодульной технологии, исключающей стадию промывки, разработанной на кафедре ХТВМ ИГХТУ. ИК-спектры получали на Avatar 360 E.S.P. На основе данных сравнительной ИК- спектроскопии пектинов, гемицеллюлоз льна и лигнина с нативным и модифицированным волокном установлено, что в процессе маломодульной ферментной модификации льна без промывки обеспечивается эффективный гидролиз нецеллюлозных полисахаридов и котонизация с максимальным сохранением лигнинного компонента[1]. За счет селективного воздействия ферментов полигалактоуроназной активности и маннаназ, исключается нарушение связей лигнина с ксиланазами. Остаточный лигнин представляет собой ароматические полифенолы, содержащие преимущественно сирингильные формы.

Работа выполнена при поддержке ГРАНТа РФФИ 14-03-00417 «а»

Список литературы

[1] Исследование специфики делигнификации льна в технологиях «холодной» ферментативной котонизации Чешкова А.В., Логинова В.А. Тез.докд.межд.н.т.конф. г. Иваново, ИГТА, «Современные наукоемкие технологии и перспективные материалы текстильной и легкой промышленности», стр. 122-123.

Каталитическая гетероциклизация эфиров 2-азидобензойной кислоты

Одиноков А.В., Будруев А.В., Джонс Д.Ю.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: odinokov-1992@mail.ru

Гетероциклические соединения, содержащие атом азота служат основой многих природных и синтетических биологически активных веществ, а также обладают рядом других полезных свойств; многие из них применяются, например, как органические полупроводники, антиоксиданты, присадки к топливам и маслам [1].

Использование переходных металлов в реакциях арилазидов является новым перспективным направлением получения N-гетероциклов [2]. Целью данной работы было получение конденсированных азотосодержащих гетероциклических соединений по реакции каталитического превращения эфиров орто-замещенных арилазидов (Рис. 1).

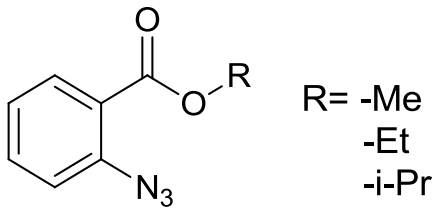


Рис. 1. Объекты исследования – соответствующие эфиры 2-азидобензойной кислоты

Используя комплексы меди (II) в качестве катализатора нами был синтезирован и методом препаративной колоночной хроматографии выделен ряд соединений. Продукты гетероциклизации охарактеризованы при помощи различных физико-химических методов анализа.

Было установлено, что введение в координационную сферу ацетилацетоната меди (II) 1,10-фенантролина приводит к количественному переходу арилазидов до соответствующих первичных аминов. Кроме того, показано, что замена растворителя с бензола на толуол существенно изменяет схему реакции, что подтверждает предположение об участии арилнитренов в реакции гетероциклизации.

Список литературы

[1] Джоуль Д., Миллс К. //Химия гетероциклических соединений. 2004. С. 5-7.
[2] Q. Nguyen, T. Nguyen, Tom G. Driver .//J. Am. Chem. Soc 2013. 135, 620.

Синтез водорастворимых агентов комбинированной терапии на основе метилфеофорбида-а

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

Была разработана и осуществлена схема синтеза нового типа гибридных молекул, содержащих в своём составе фотосенсибилизатор, на основе метилфеофорбида-а, хиназолиновые лиганды специфических клеточных рецепторов и гидрофильные фрагменты (рис. 1.). Для синтезированных конъюгатов проведены исследования фотофизических свойств и биологической активности.

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

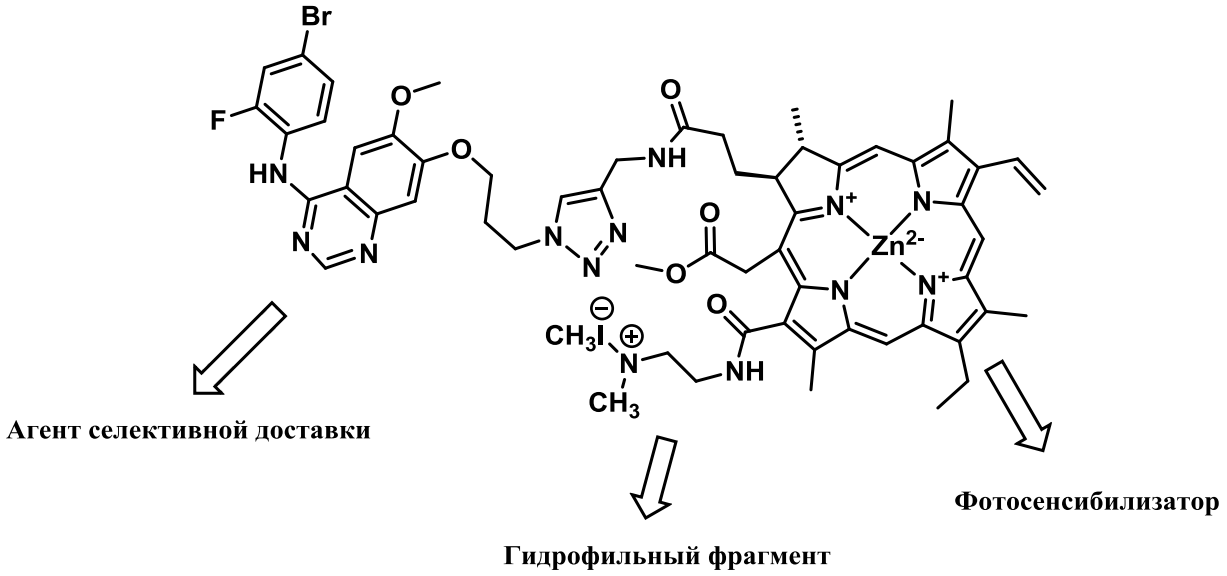


Рис.1.

Список литературы

[1] A.V. Nyuchev, V.F. Otvagin, A.E. Gavryushin, Y.I. Romanenko, O.I. Koifman, D.V. Belykh, H.-G. Schmalz, A.Yu. Fedorov. Synthesis of chlorin-(arylamino)quinazoline hybrids as models for multifunctional drug development. Synthesis, 2015, 47, 3717–3726.

Синтез поли-2-[(1s)-циклопент-2-ен-1-ил]анилина

Патрушев Н.В., Тагирова З.С., Биглова Ю.Н.
Башкирский государственный университет, Уфа
E-mail: nikolpat91@gmail.com

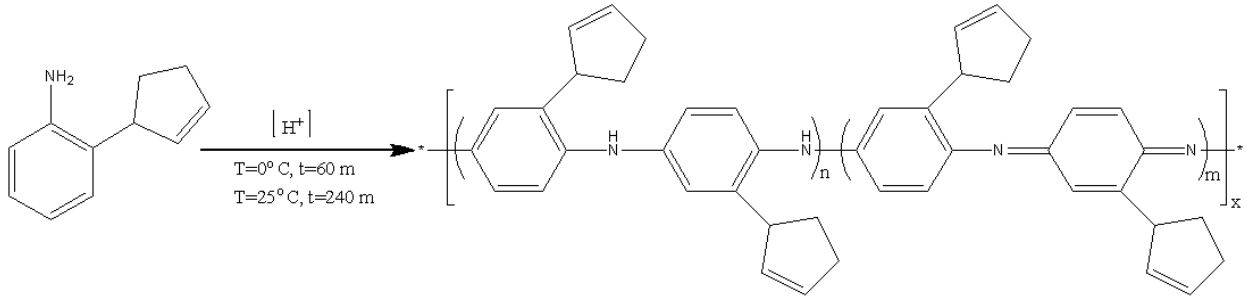
В настоящее время возрастает интерес к классу электропроводящих полимеров, таких как полианилин, политиофен и их производные. Как и полупроводники неорганические, полимеры могут пребывать в разных состояниях окисления и дают отклики на внешнее воздействие. Так же они могут менять свой: цвет, магнитные свойства, электропроводность, плотность, проницаемость для газов и жидкостей. Но кроме описанных выше преимуществ, у данных полимеров одним из самых значимых минусов является очень низкая растворимость.

Целью нашей работы было получение растворимого электронодонорного сопряженного полимера на основе производного полианилина.

В качестве мономера был взят 2-[(1s)-циклопент-2-ен-1-ил]анилин (**1**). В качестве окислителя использовался персульфат аммония. Одним из важнейших условий успешного проведения окислительной полимеризации **1** являлось поддержание определенного значения pH реакционной среды, в силу того, что в щелочных, нейтральных и слабокислых средах идет образование олигомеров не обладающих проводимостью. Для получения продукта подходящего качества и высокой молекулярной массы проведение полимеризации **1** проходило в среде 2,0 М HCl при использовании в качестве окислителя персульфата аммония. Мольное соотношение реагентов 1:1,25, так как считается, что при данном соотношении достигается наилучший выход и наблюдаются более высокие электрические свойства.

К раствору **1** в 2,0 М HCl при температуре 0°С при перемешивании добавлялось вышеуказанное количество окислителя, в течение часа в реакционной колбе шла экзотермическая реакция, сопровождавшаяся изменением цвета реакционной среды и выпадением черно-зеленого осадка протонированной эмеральдиновой формы поли-2-[(1s)-циклопент-2-ен-1-ил]анилина. Побочные продукты синтеза удалялись многократным промыванием осадка дистиллированной водой.

Схема получения поли-2-[(1s)-циклопент-2-ен-1-ил]анилина:

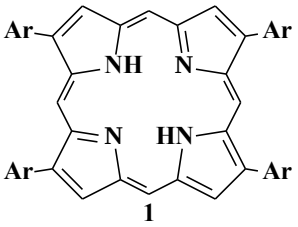


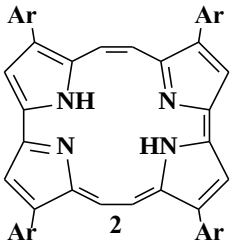
Синтез замещенных 3-арилпирролов, исходных соединений для синтеза *β*-арилпорфиринов и порфиценов

Петрова Д.В., Семейкин А.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
E-mail: dar.isuct@yandex

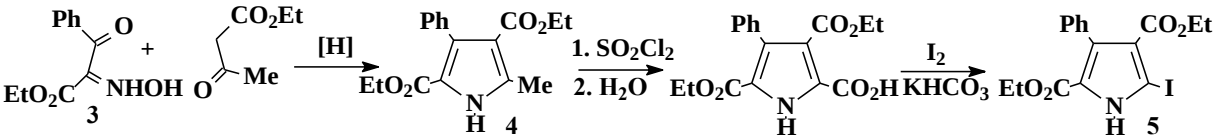
Ключевой стадией определяющей структуру боковых заместителей будущих порфиринов или его структурных аналогов является синтез пирролов заданного строения.

В данной работе представлены методы получения замещенных 3-арилпирролов используемых в качестве исходных соединений для синтеза тетраарилпорфиринов **1** и изоммерных им порфиценов **2**.

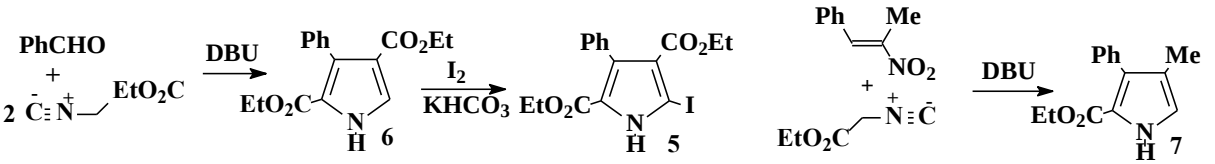




Для синтеза 2,7,12,17-тетрафенилпорфицена **2** (Ar = Ph) исходный пиррол **5** был получен методом Кнорра из нитрозированного эфира бензоилуксусной к-ты **3** с последующим превращением α-метильной группы пиррола **4**:



Далее требуемый пиррол **5** был получен через синтез пиррола **6** осуществленный взаимодействием бензальдегида с эфиром изоцианауксусной к-ты в присутствии сильного органического основания (DBU) с последующим его иодированием, что позволяет уменьшить количество стадий и увеличить выход пиррола. Кроме того нами был осуществлен синтез пиррола **7** аналогичного пирролу **5**, но с метильной группой в соседнем с фенильным кольцом *β*-положении пиррольного цикла, сходным с предыдущим, методом Бартона-Зарда:



Все синтезированные пирролы охарактеризованы спектральными методами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания.

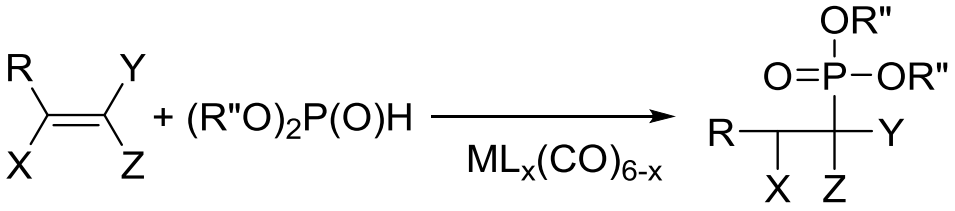
Комплексы металлов группы хрома в присоединении диалкилфосфитов к неактивированным алкенам и алкинам

Плотникова А.В., Адельшина М.В., Курамшин А.И., Галкин В.И.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
E-mail: anezka_93@mail.ru

Функционализированные винилфосфонаты могут являться прекурсорами лекарственных средств, но их синтез является сложным, так как присоединение диалкилфосфористых кислот к неактивированным кратным связям алкенов и алкинов происходит только в ходе свободнорадикальной реакции и обладает низкой селективностью.

Одним из методов, способных решить эту проблему, является использование каталитических и стехиометрических реакций ненасыщенных субстратов с диалкилфосфитами, где региоселективность процесса обеспечивается с помощью комплексов переходных металлов [1].

Мы обнаружили ряд катализируемых комплексами металлов группы хрома процессов присоединения диалкилфосфитов к субстратам, инертным к нуклеофильному гидрофосфорилированию (классической реакции Пудовика). Асимметричные субстраты присоединяются по связи P-H селективно как по так и против правила Марковникова, в зависимости от условий каталитической реакции.



Условия реакции определяют каталитические свойства металлов – в некоторых случаях более эффективными являются производные хрома, в некоторых – молибдена, но соединения вольфрама показывают наименьшую каталитическую активность.

Лучшие каталитические системы обеспечивают 100% конверсию диалкилфосфитов, выход целевых фосфонатов изменяется от среднего до хорошего. Описаны каталитические схемы обнаруженных реакций.

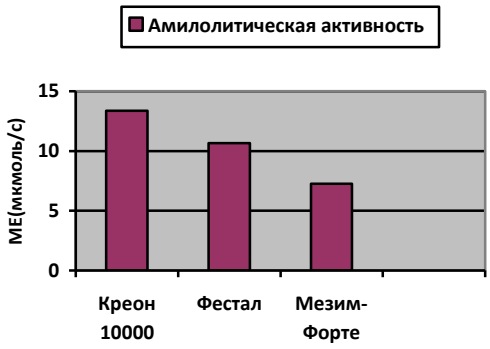
Список литературы

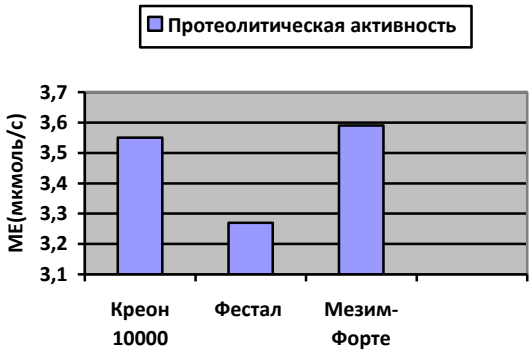
[1] Kuramshin A.I., Nikolaev A.A., Cherkasov R.A. Mendeleev Communications. 2005. V. 15. N. 4. P. 155-156.

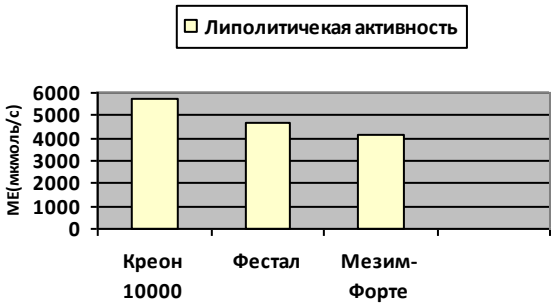
Ферментативная активность некоторых фармацевтических препаратов панкреатического ряда

Поскин. Н.Д.[1], Анашкина А.А.[2], Антонова Е.Н.[1]
[1] *МБОУ Лицей №165 имени 65-летия «ГАЗ», Нижний Новгород*
[2] *Нижегородская государственная медицинская академия, Нижний Новгород*
E-mail: natalia.78@mail.ru

В современном обществе все более распространены проблемы с пищеварением. Так болезни поджелудочной железы занимает третью часть от общего количества заболеваний органов брюшной полости. Следовательно, значительно возрастает спрос на препараты, оказывающие направленное воздействие на процессы переваривания пищи, то есть ферментные препараты. Данные средства способны корректировать как незначительные нарушения деятельности желудочно-кишечного тракта, так и лечить хронические заболевания органов пищеварения. Поэтому нами была исследована ферментативная активность некоторых препаратов панкреатического ряда (Креон 10000, Мезим-Форте и Фестал).







В результате проведенного исследования, можно сделать вывод, что полученные данные не соответствуют показателям производителей исследуемых лекарственных средств и не согласуются с обещанным эффектом у дорогих препаратов. Именно поэтому в будущем планируется исследовать их ферментативную активность после прохождения кислой среды желудочного сока, чтобы точно установить ферментативную активность данных лекарственных препаратов.

Влияние модификатора «Эталитен» EVA-g-MMA на термоустойчивость поливинилхлорида

Проворова Э.Р.[1], Ахметханов Р.М.[1], Нафикова Р.Ф.[2]
[1]*Башкирский Государственный Университет, Уфа*
[2] *ПАО «Каустик», г. Стерлитамак*
E-mail: provorova.elia@mail.ru

Твердый пластификатор «Эталитен» (EVA-g-MMA) представляющий собой сополимер этилена с винилацетатом и метилметакрилатом является эластичным полимером из класса полиолефинов и хорошо совмещается с поливинилхлоридом за счет привитого мономера – метилметакрилата (ММА), следовательно, эти качества позволяют использовать данный материал в качестве эластифицирующей добавки в поливинилхлориде.

Так как «Эталитен» EVA-g-MMA является твердофазным пластификатором, то он, в отличие от жидких пластификаторов, в частности, диоктилфталата, который с течением времени испаряется с поверхности пластифицированного изделия и постепенно материал становится хрупким, лишен подобных недостатков. Кроме того использование «Эталитен» EVA-g-MMA позволяет снизить количество применяемого жидкого пластификатора. В связи с этим представляет научный и практический интерес выявление закономерностей термического и термоокислительного распада ПВХ в присутствии «Эталитен» EVA-g-MMA.

Показано, что «Эталитен» EVA-g-MMA в широком интервале концентраций практически не влияет на скорость термической деструкции поливинилхлорида.

В условиях термоокислительной деструкции наблюдается ускоряющее влияние «Эталитен» EVA-g-MMA на скорость дегидрохлорирования полимера. Возможно, причиной отрицательного влияния модификатора на термоокислительный распад ПВХ являются продукты деструкции сополимера, в частности, уксусная кислота.

Установлено, что «Эталитен» EVA-g-MMA заметно снижает скорость термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ, пластифицированного диоктилфталатом. Максимальный эффект достигается при введении «Эталитен» EVA-g-MMA 20 масс. ч./100 масс. ч ПВХ.

Стабилизирующий эффект «Эталитена» EVA-g-MMA на распад ПВХ-пластиката также установлен по показателю «время термостабильности».

Образец твердофазного пластификатора «Эталитен» EVA-g-MMA испытан в рецептуре кабельного пластиката, заменяя серийный пластификатор диоктилфталат на 10%. Показано, что образцы кабельного пластиката, с твердофазным пластификатором «Эталитен» EVA-g-MMA и ДОФ в соотношении 4,5 : 40,5 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ, соответствуют требованиям ГОСТ 5960–72 с изм. 1–9.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности использования «Эталитен» EVA-g-MMA в качестве твердого пластификатора ПВХ-композиций, дополнительно проявляющего стабилизирующий эффект.

Исследование реакций 2-(2-гидроксифенил)-1Н-имидазол-4(5Н)-онов с о-дигало и о-нитрогалоаренами

Реуцкая Е.Ю., Панова В.А., Карамышева К.В., Сапегин А.В.
Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского, Ярославль
E-mail: Elenochka_Yurjevna@mail.ru

В предыдущих работах было показано, что бифункциональные нуклеофилы, содержащие в своем составе сопряженные системы типа азолов, успешно вступают в реакции денитро- и дегалоциклизации с образованием тетрациклических систем, конденсированных с бензоксазепиновым фрагментом [1-4].

В продолжении данных работ нами была исследована возможность вступления в реакцию денитро- и дегалоциклизации бифункциональных нуклеофилов, содержащих имидазолоновый фрагмент (рис. 1).

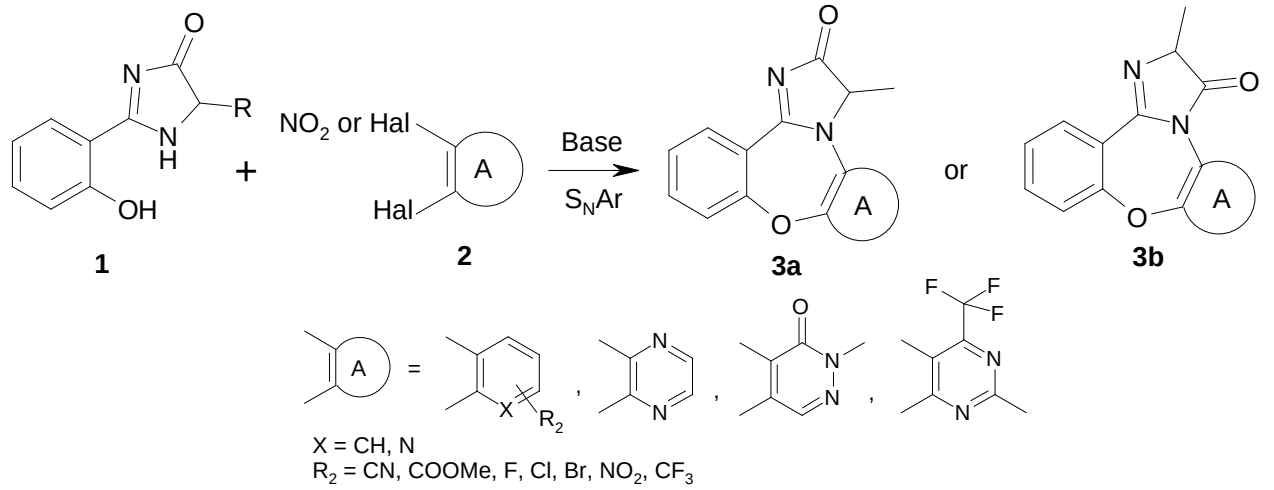


Рис. 1. Реакции денитро- и дегалоциклизации с использованием бинуклеофилов **1**.

Показано, что в зависимости от размера и степени разветвленности алкильного радикала R в исходных *о*-гидроксифенилимидазолах в результате тандемной реакции S_NAr образуются различные продукты циклизации **3a** и **3b**.

Строение всех впервые полученных соединений доказано с помощью современных методов физико-химического анализа: ИК, ^{1}Н ЯМР, ^{13}С ЯМР спектроскопией, NOESY.

Список литературы

[1] Sapegin A.V. et al.//Synthesis 2012, 44, 2401-2407.
[2] Sapegin A.V. et al.//Tetrahedron 2014, 70, 1077-1083.
[3] Sapegin A.V. et al.//Eur.J.Org.Chem. 2015, 1333-1340.
[4] Karamysheva et al.//Tetrahedron Lett., 2015, 56, 5632-5636.

Влияние эмульгаторов на процесс переэтерификации рапсового масла метанолом

Данов С.М.[1], Рогожин А.Е.[1,2], Есипович А.Л.[1,2]
[1]*Дзержинский политехнический институт (филиал) Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева, Дзержинск*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*
E-mail: anton.dpi@yandex.ru

Вопрос развития биотопливной индустрии становится все более актуальным в последние годы. Одним из направлений развития современной энергетики является использование биотоплива. Биодизельное топливо (метиловые эфиры жирных кислот, МЭЖК) – это экологически чистый и возобновляемый источник энергии. Биодизель не содержит соединений серы, не токсичен и полностью биоразлагается.

МЭЖК получают из растительного сырья каталитической переэтерификацией метанолом триглицеридов жирных кислот. Однако низкая растворимость масла в метаноле (примерно 7,5 г/л при 30 °С) приводит к тому, что для проведения процесса переэтерефикации требуется организация интенсивного перемешивания [1].

Данная проблема может быть решена путем добавления растворителя к исходной реакционной смеси. Однако общим недостатком использования растворителей является их высокая токсичность, летучесть и горючесть [2]. Увеличение растворимости метанола в масле достигается и путем создания микроэмульсии, поэтому было проведено исследование влияния различных эмульгаторов на скорость процесса переэтерификации рапсового масла метанолом с использованием в качестве катализатора CaO.

В качестве эмульгаторов использовались лецитин, гликоль стеарат и моноглицериды. Данные эмульгаторы получили широкое применение в промышленности для гомогенизации смеси вода/масло.

Наибольшая скорость реакции была достигнута при использовании моноглицеридов в качестве эмульгатора смеси масло/метанол. Моноглицерид – это глицерид, в котором каждая молекула глицерина образует эфирную связь только с одной молекулой жирной кислоты. Добавление моноглицерида привело к значительному сокращению времени индукционного периода и увеличению скорости реакции. Наибольшая скорость реакции переэтерификации получена при использовании 5 % масс моноглицерида в качестве эмульгатора. Равновесный выход МЭЖК составил 93 % за 3 ч.

Список литературы

[1] Alhassan Y., Kumar N., Bugaje I.M., Pali H.S., Kathkar P.// Energy Conversion and Management. 2014. V. 84. P. 640-648.
[2] Encinar J.M., Gonzalez J.F., Pardal A., Martinez G.// Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste Venice. 2010.

Поведение звездообразного поли-2-изопропил-2-оксазолина с карбосилановым ядром в растворах в воде и органических растворителях

Родченко С.В.[1], Амирова А.И.[2], Миленин С.А.[3], Курлыкин М.П.[2], Теньковцев А.В.[2]

[1] *Высшая школа технологии и теплоэнергетики СПБГУПТД, Санкт-Петербург*

[2] *Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург*

[3] *Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова Российской академии наук, Москва*

E-mail: srfm.rodchenko@gmail.com

Один из классов термочувствительных полимеров, поли-2-алкил-2-оксазолины, представляется весьма перспективным для биомедицинских приложений, поскольку они являются нетоксичными биосовместимыми полимерами, а их комплексы с низкомолекулярными соединениями и ионами металлов предложены в качестве систем доставки лекарственных веществ, ДНК. Наличие нижней критической температуры растворения в воде позволяет контролировать процессы их ассоциации и самоорганизации, которые зависят главным образом от строения полимера. Последнее, в свою очередь, можно регулировать, варьируя не только природу алкильного заместителя и длину цепи, но и топологию макромолекулы. Синтез звездообразного полимера позволит широко варьировать его свойства как в растворе (регулирование нижней критической температуры растворения), так и твёрдом теле.

В работе был изучен звездообразный поли-2-изопропил-2-оксазолин с карбосилановым дендримером в качестве ядра. Дендример второй генерации с 16 активными центрами (тозилатными группами) представлял собой индивидуальное соединение с молекулярной массой 9048 г/моль. Звездообразный полимер был получен полимеризацией 2-изопропил-2-оксазалина на дендримерном макроинициаторе. Методами молекулярной гидродинамики и оптики – вискозиметрия, пикнометрия, рефрактометрия, динамическое рассеяние света – в хлороформе и нитрометане были определены характеристическая вязкость, удельный парциальный объем, инкремент показателя преломления, гидродинамический радиус макромолекул и молекулярная масса.

Образец характеризовался фазовым разделением в ходе нагревания, что было изучено методами светорассеяния и турбидиметрии на примере водного раствора концентрацией 0.1 г/дл. Обнаружено, что даже при низких температурах раствор был немолекулярный, в нём присутствовали частицы трёх типов – быстрая, средняя и медленная моды. При увеличении температуры увеличивались как гидродинамические размеры средних и больших агрегатов, так и их доля в растворе. Показано, что фазовое разделение исследованного раствора происходит в интервале от 42 до 50°С.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-33-20693-мол_а_вед).

Укрепление грунтов водорастворимыми метакриловыми (со)полимерами

Рукавишникова В.Н.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: Valulya-M@rambler.ru

Целью данной работы явилось исследование влияния водных растворов (мет)акриловых (со)полимеров на пропитку и укрепление грунтов разного состава. Объектами исследований являлись водные растворы сополимера (СПЛ) натриевой соли акриловой кислоты (Na-АК) и метилового эфира акриловой кислоты (МА), а также натриевая соль полиметакриловой кислоты (Na-ПМАК). В качестве грунта использовали красную глину и смесь глина-песок в соотношении 50/50 об.%.

Глубина проникновения растворов полимеров в грунт определяется вязкостью этих растворов. Для исследования были выбраны такие концентрации растворов, в пределах которых растворы находятся в двух реологических состояниях: вязко-ньютоновском и структурно-вязком, область перехода из одного состояния в другое соответствует критической концентрации $C_{кр}$. Для Na-ПМАК $C_{кр}$ = 15–20 %, для СПЛ $C_{кр}$ = 3–5 %. Было выявлено, что при $C>C_{кр}$ происходит резкое замедление проникновения раствора в грунт, т.к. крупным полимерным ассоциатам труднее проникнуть в поры грунта, чем отдельным макромолекулам, которые существуют в растворе при $C < C_{кр.}$ Это справедливо как для глиняного, так и для глиняно-песчаного грунта. Кроме того было показано, что при содержании 1 мас.% СПЛ (90Na-АК+10МА) в водном растворе, скорость его проникновения в грунт выше, чем у воды. Это свидетельствует о том, что данный СПЛ при низких концентрациях проявляет свойства ПАВ. Na-ПМАК впитывается медленнее, чем раствор СПЛ (90Na-АК+10МА. Кроме того в песчано-глиняный грунт растворы (со)полимеров проникают закономерно быстрее, чем в глину, т.к. песок является разрыхлителем грунта.

При испарении растворителя результатом пропитки грунтов растворами (со)полимеров является их укрепление. Чем выше концентрация пропитывающего раствора полимера, тем выше прочность грунта, как глиняного, так и песчано-глиняного. Верхние слои образца грунта более насыщены полимером, чем нижние. Особенно сильно происходит фильтрация полимера в верхних слоях грунта при концентрации растворов $C \geq C_{кр}$. При сравнении прочности укрепленных грунтов, пропитанных полимерными растворами одинаковой вязкости: 12% Na-ПМАК и 6% СПЛ (90Na-АК+10МА) оказалось, что прочность выше у тех глиняных грунтов, которые пропитаны раствором СПЛ (90Na-АК+10МА), а у песчано-глиняных – пропитанных раствором Na-ПМАК. Таким образом, проведенные исследования показали, что данные водорастворимые (со)полимеры удовлетворяют основным требованиям реставраторов и могут быть рекомендованы для пропитки и укрепления грунтов около археологических находок, а также в качестве доделочных масс керамических изделий.

Урацилы как антиоксиданты поливинилхлоридных композиций

Рязанов К.С., Ахметханов Р.М., Мустафин А.Г.
Башкирский государственный университет Уфа
E-mail: RyazanovKS@outlook.com

Для ряда урацилов, в частности, 5-гидрокси-6-метилурацила и 6-метилурацила была установлена антиокислительная активность в реакциях радикально-цепного окисления изопропанола и 1,4-диоксана [1,2]. В связи с этим представляет научный и практический интерес изучение влияние ряда урацилов на термическую и термоокислительную деструкцию жесткого и пластифицированного ПВХ, а также выявление закономерностей реологического поведения ПВХ-пластикатов при сочетании с урацилами.

Объектами исследования стали 5-гидрокси-6-метилурацил (1), 5-гидрокси-3,6-диметилурацил (2), 5-гидрокси-1,3,6-триметилурацил (3), 1,3,6-триметилурацил (4), 6-метилурацил (5).

В условиях термической деструкции изученные урацилы практически не влияют на процесс дегидрохлорирования ПВХ.

При введении урацилов в жесткий и пластифицированный диоктилфталатом или диоктилсебацинатом ПВХ наблюдается значительное снижение скорости термоокислительного дегидрохлорирования полимера. Максимальное снижение скорости наблюдается при содержании урацилов 0,1 мас.ч./мас.ч. ПВХ.

Ингибирующее влияние урацилов подтверждается также по показателю «время термостабильности» ПВХ-пластиката дополнительно содержащий стабилизатор-акцептор HCl.

Максимальной ингибирующей эффективностью обладает 1,3,6-триметилурацил. По ингибирующей эффективности урацилы располагаются в ряд:

1,3,6-триметилурацил > 5-гидрокси-1,3,6- триметилурацил >
> 5-гидрокси- 3,6-диметилурацил > 5-гидрокси-6-метилурацил > 6-метилурацил.

Изучено влияние урацилов на реологические свойства ПВХ-композиций по показателю текучести расплава. Введение урацилов в ПВХ приводит к повышению данного показателя, что положительно влияет на формовании ПВХ-композиций.

Таким образом, учитывая, что урацилы обладают низкой токсичностью и высокой антиокислительной эффективностью их можно рекомендовать для практического использования при получении пластифицированных ПВХ-материалов пищевого и медицинского назначения.

Список литературы

[1] Герчиков А.Я., Гарифуллина Г.Г., Султанаева И.В. и др. // Химико-фармацевтический журнал. 2000. Т. 34. №10. С. 28-30.
[2] Якупова Л.Р., Салахутдинова Р.А., Панкратьев Е.Ю., Сафиуллин Р.Л. //Кинетика и катализ. 2012. Т.53. №6. С.708-715.

Синтез полиакриловых загустителей для противообледенительных жидкостей методом осадительной радикальной полимеризации

Савинова М.В., Казанцев О.А.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород
E-mail: mash91@mail.ru

Противообледенительные жидкости (ПОЖ) на водно-гликолевой основе применяются для борьбы с наземным обледенением авиационной техники в зимних условиях. Одним из компонентов ПОЖ являются полимерные загустители, благодаря которым жидкость имеет достаточно высокую вязкость в отсутствии нагрузок (при стоянке самолета) и способна резко снижать ее под действием деформационного сдвига (при взлете), удаляясь с поверхности.

Целью работы был синтез загустителей на основе акриловой кислоты (АК) разного состава и степени сшивки, а также оценка загущающих свойств полученных полимеров в смесях – вода-пропиленгликоль (ПГ) и вода-глицерин.

Синтез загустителей осуществляли методом осадительной полимеризации в среде этилацетата при температуре 70 ºС в течение 2 ч. В качестве гидрофобных мономеров использовались бутилакрилат (БА) и лаурилметакрилат (ЛМА), в качестве сшивающего агента – диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3). Загущающую способность полимеров в модельных системах ПОЖ оценивали по значениям динамической вязкости данных растворов, полученным на вискозиметре Брукфильда при скорости вращения шпинделя 0.3 об/мин и температуре 20 ºС.

Таблица 1. Условия синтеза и свойства растворов полиакриловых загустителей.

№	Сомономер (мол. %)	Содержание ТГМ-3, мол. %	Растворитель	Содержание полимера, масс.%	Динамическая вязкость, мПа·с
1	–	-	глицерин-вода	1.0	200
2	–	0.30	глицерин-вода	0.4	7600
			ПГ-вода	0.9	6700
3	–	0.50	глицерин-вода	0.4	нерастворим
4	БА (5.0)	0.30	глицерин-вода	0.4	6500
			ПГ-вода	0.9	4000
5	ЛМА (0.5)	0.30	глицерин-вода	0.4	5500
			ПГ-вода	0.9	7700

При введении небольшого количества сшивающего агента загущающая способность гомополимера АК значительно возрастает по сравнению с несшитым образцом ПАК. Дальнейшее повышение содержания ТГМ-3 делает полимер нерастворимым в системах ПГ-вода и глицерин-вода.

Кроме того, для растворов полученных полимеров наблюдается резкое снижение вязкости под действием деформационной нагрузки (рис. 1).

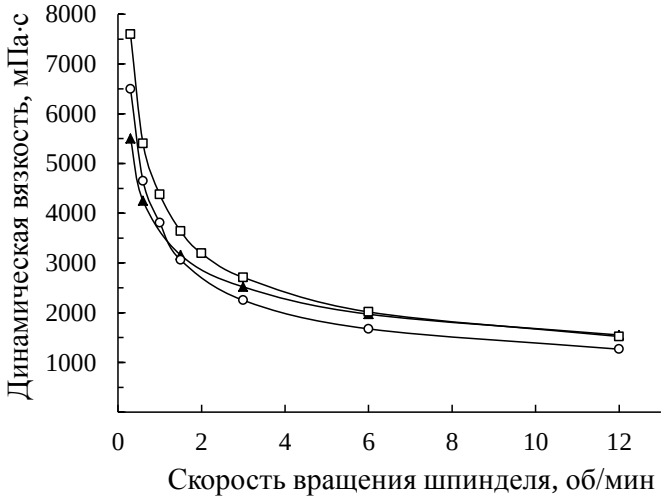


Рис.1. Зависимость динамической вязкости полимеров в смеси глицерин-вода от скорости вращения шпинделя. Состав (со)полимера: (□) АК; (○) АК:БА; (▲) АК:ЛМА.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о потенциальной возможности использования синтезированных полимеров в качестве загустителей для ПОЖ.

Исследование ассоциации N-[3-(диметиламино)пропил](мет)акриламидов в органических растворителях методом ИК-спектороскопии и компьютерного моделирования

Садиков А.Ю., Арифуллин И.Р.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

N-[3-(Диметиламино)пропил]акриламид (ДМАПА) и N-[3-(диметиламино)пропил]метакриламид (ДМАПМА) являются важными промышленными аминосодержащими (мет)акриловыми мономерами. Для растворной полимеризации азотсодержащих (мет)акриловых мономеров ранее были выявлены не подчиняющиеся закономерностям классической радикальной полимеризации эффекты, связанные с предреакционной ассоциацией мономеров [1].

Известно [2], что основными формами нахождения N-замещенных амидов в растворах, помимо неассоциированных молекул, являются циклические и линейные ассоциаты, образующиеся за счет водородных связей между атомами амидной группы. Наличие водородных связей приводит к смещению частот поглощения амидной группы в инфракрасной области спектра по сравнению с неассоциированной формой. Были получены ИК-спектры аминоамидов в органических растворителях при различной концентрации мономеров. В случае толуола и четыреххлористого углерода по мере увеличения содержания ДМАПА и ДМАПМА в растворах (и увеличения степени ассоциирования)

наблюдалось расщепление полос поглощения амидной группы. В N,N-диметилформамиде и тетрагидрофуране смещение полос поглощения наблюдается в меньшей степени.

Для количественного определения содержания различных амидных форм на основе ИК спектров необходимо иметь значения соответствующих коэффициентов адсорбции. Для определения коэффициентов были проведены квантово-химический расчеты на уровне B3LYP/6-31+G(d,p). На основе ИК спектров аминоамидов в толуоле и данных компьютерного моделирования показано преобладание линейных ассоциатов при концентрации мономеров выше 10% масс. при температурах от 25 до 60 °С.

Список литературы

[1] Coote M. A Mechanistic Perspective on Solvent Effects in Free-Radical Copolymerization / M. Coote, T. Davis, B. Klumperman, M.J. Monteiro // Rev. Macromol. Chem. – 1998. – V. 38 (4). - P. 567-597.

[2] Mizushima S.-I. The Molecular Structure of N-Methylacetamide / S.-I. Mizushima, T. Simanoutt, S. Nagakura, K.J. Kuratani, M. Tsuboi, H. Baba, O. Fujioka // J. Am. Chem. Soc. – 1950. – V. 72 (8). – P. 3490–3494.

Эпоксидно-титановые нанокомпозиты: закономерности формирования и свойства

Сайфутдинова М.В., Лыга Р.И., Михальчук В.М.
Донецкий национальный университет, Донецк
E-mail: sayfutdinovam@list.ru

Золь-гель технология является перспективным методом получения функциональных материалов специального назначения – нанокомпозитов [1]. Таким способом могут быть получены эпоксидные композиционные материалы, наполненные диоксидом титана и находящие свое применение при изготовлении защитных покрытий, в микроэлектронике и оптике. Целью данной работы было получение золь-гель методом прозрачных эпоксидно-титаноксидных композитов катионной полимеризации и изучение их свойств. Полученные однородные стеклообразные композиты на основе диглицидилового эфира дициклогексилолпропана и комплекса трифторида бора с бензиламином как катализатора катионной полимеризации имеют достаточно высокие оптические характеристики при содержании титаноксидного наполнителя на основе тетрабутоксида титана до 3 масс. %.

Результаты термомеханического анализа композитов указывают на то, что на плотность сшивания полимерной эпоксидной матрицы существенно влияют концентрация диоксида титана, тип используемого растворителя, количество воды и pH реакционной смеси при проведении гидролитической поликонденсации алкоксида титана. Изменением условий проведения отдельных стадий синтеза композитов добились стеклообразного состояния

образцов, чего не удавалось сделать при концентрациях TiO_2 более 1 масс. % (таблица). При этом сузился интервал α-релаксационного перехода полимерной матрицы и значительно уменьшился выход золь-фракции композиционных материалов.

Таблица. Результаты измерений.

$w(TiO_2)$, масс. %	Температура стеклования, °С	Температура высокоэластичности, °С	Выход золь-фракции, %
0	83	93	0,5
1 / 1*	57 / 78	78 / 91	5,3 / 2,0
2 / 2*	– /46	– /65	37 /13,3

* – кислотный гидролиз

Дериватографическим методом установлено, что выше указанные факторы и условия проведения синтеза также оказывают влияние на устойчивость композиционных материалов к термоокислительной деградации. Удалось получить системы, содержащие от 0,5 до 1,5 масс. %, которые являются более устойчивыми к термоокислительной деградации по сравнению с исходным полимером. Однако при дальнейшем повышении концентрации наполнителя термостабильность образцов композитов снижается.

Список литературы

[1] Sekulic-Kuzmanovic, J. Mesoporous and Microporous Titania Membranes // Twente University. 2004. 137 p.

Разработка методов получения и исследование свойств твердых дисперсий лефлуномида с биополимерами

Сергеева Ю.А.[1], Волкова Т.В.[2]
[1]*Ивановский государственный университет, Иваново*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново*
E-mail: vtv@isc-ras.ru

Способность лекарственного вещества оказывать лечебное воздействие является лишь его потенциальным свойством, которое может значительно изменяться в зависимости от применения его в виде той или иной лекарственной формы. При использовании различных вспомогательных веществ, технологических операций и оборудования могут быть получены лекарственные препараты, содержащие одинаковое количество лекарственного вещества, но при этом имеющие разную скорость его высвобождения из лекарственной формы и разную скорость и полноту всасывания.

Лефлуномид является противоревматическим препаратом и оказывает антипролиферативное, иммуномодулирующее и противовоспалительное действие. Несмотря на достаточно высокую биодоступность, лефлуномид практически нерастворим в воде (менее 40 мг/л), в связи с чем разработка

методик повышения его растворимости является важным шагом к совершенствованию фармацевтических препаратов на его основе.

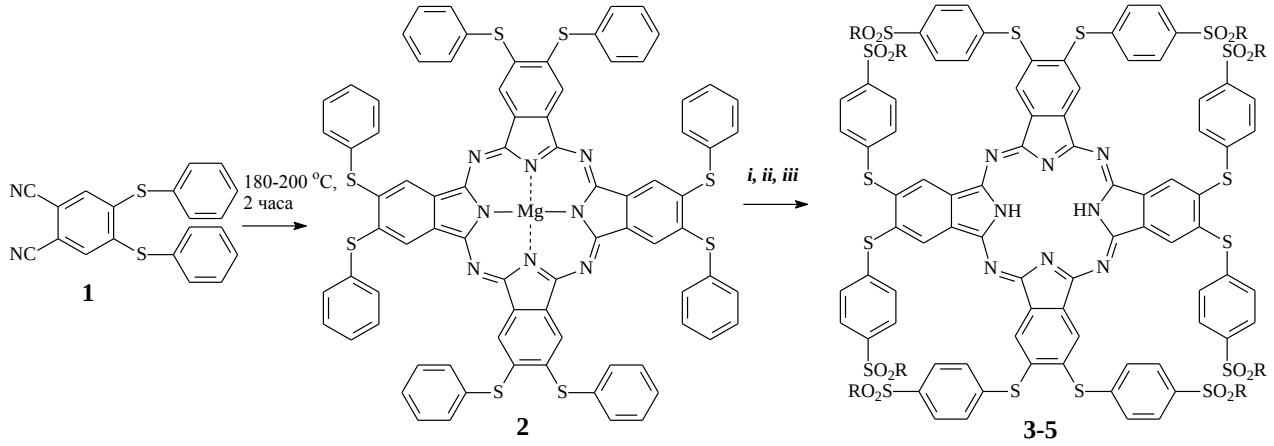
Твердые дисперсии – это би- или многокомпонентные системы, состоящие из лекарственного вещества и носителя, представляющие высокодиспергированную твердую фазу лекарственного препарата. В качестве носителя часто используются различные полимеры или их комбинации. Для получения твердых дисперсий лефлуномида использованы биодеградируемые полимеры, широко используемые в фармацевтической индустрии: поливинилпирролидон К29, полиэтиленгликоль (М=950-1050) и гидроксипропилметилцеллюлоза. Твердые дисперсии лефлуномида с полимерами получены методами перемола в планетарной мельнице, смешивания с добавлением растворителя и лиофилизации. Структуры твердых дисперсий охарактеризованы методами дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Работа проведена при поддержке РФФИ №15-43-03017-центр-а.

Сульфо- и алкилсульфамоилпроизводные окта-4,5-(сульфанилфенил)фталоцианина

Серова М.А., Успенская А.А., Знойко С.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П.
НИИ МГЦС Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново
E-mail: znoykosa@yandex.ru

Данная работа посвящена синтезу октазамещенных фталоцианинов, содержащих сульфанилфенильные фрагменты, замещенные сульфо- и алкилсульфамоильными группами. Синтез целевых соединений осуществляли на основе соответствующего фталоцианина магния (**2**), предварительно полученного сплавлением ди-4,5-(сульфанилфенил)фталонитрила (**1**) с ацетатом магния.



i - $SOCl_2$+HSO_3Cl, 25 °C; ***ii*** - H_2O, 100 °C (**3**); ***iii*** - $(CH_3)_2CO$ + HNX, 60-65 °C (**4**: X=$(C_2H_5)_2$; **5**: X=$C_{18}H_{37}$)

R = OH (**3**), $N(C_2H_5)_2$ (**4**), $NHC_{18}H_{37}$ (**5**)

Далее соединение (**2**) подвергали взаимодействию со смесь тионилхлорида и хлорсульфоновой кислоты при температуре 20-25 ^{o}C в течение 30 минут. Затем реакционную массу выливали на лёд, обработанный NaCl, осадок собирали на фильтре Шотта и тщательно высушивали. Далее полученный сульфохлорид экстрагировали ацетоном. Для синтеза сульфокиспроизводного (**3**) указанный сульфохлорид после отгонки ацетона, кипятили с водой до полного растворения, затем воду удаляли. С целью получения алкилсульфамоилпроизводных в ацетоновый экстракт сульфохлорида добавляли 8 кратный мольный избыток диэтил- или октадециламина, раствор кипятили до полного растворения пробы реакционной смеси в хлороформе. Очистку синтезированных соединений (**3-5**) проводили методом колоночной хромотографии.

Идентификация полученных соединений проведена с привлечением элементного анализа, MALDI-TOF масс-спектрометрии, ИК и электронной спектроскопии. Исследованы физико-химические свойства синтезированных фталоцианинов. Выявлено, что при сульфохлорировании происходит удаление из координационного центра фталоцианиновой молекулы атома магния. На это указывает наличие в длинноволновой области спектра фталоцианинов **4,5** в хлороформе двух интенсивных Q полос.

Работа выполнена в соответствие с государственным заданием Министерства образования и науки РФ.

Исследование влияния полимеров на основе высших алкилметакрилатов на низкотемпературные и термоокислительные свойства дизельного топлива

Симанская К.Ю., Гришин Д.Ф.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: ms.simanskaya@mail.ru

Развитие автомобильного транспорта и техники, работающей на дизельных двигателях, ведет к росту производства дизельного топлива, качество которого должно одновременно удовлетворять требованиям современных экологических и технологических стандартов. Одними из важнейших эксплуатационных характеристик дизельного топлива являются его низкотемпературные свойства. В настоящее время для улучшения низкотемпературных характеристик применяются импортные дорогостоящие депрессорные присадки, которые ухудшают термоокислительную стабильность гидроочищенного дизельного топлива. В связи с этим, синтез отечественных присадок, улучшающих не только низкотемпературные свойства дизельных топлив, но и термоокислительную стабильность является актуальной задачей.

В данной работе были исследованы особенности полимеризации стеарилметакрилата (СМА) с применением каталитической системы на основе карборанового комплекса рутения и изопропиламина. Установлено, что данная каталитическая система позволяет проводить полимеризацию в режиме «живых» цепей до высоких конверсий. Впервые с использованием данной системы получены статистические сополимеры на основе стеарилметакрилата и винилацетата (ВА) с различным соотношением этих мономеров. Полученные образцы охарактеризованы методами ГПХ и ДСК.

Установлено, что синтезированные полимеры, введенные в дизельное топливо в количестве 200 ppm, способны улучшать низкотемпературные и термоокислительные свойства дизельного топлива (таблица).

Таблица. Влияние синтезированных полимеров на низкотемпературные и термоокислительные свойства гидроочищенного дизельного топлива

Полимерная присадка	Температура помутнения, ^{0}C	Температура застывания, ^{0}C	Поглощение кислорода, моль/л
Топливо без присадок	–9	–16	1.5357
ПолиСМА	–11	–19	1.1071
ПолиСМА-полиВА	–11	–22	1.0536

Работа подготовлена в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки России (проект № 736).

Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики полимерных композиций ПММА-ПФГ в хлороформе

Симонова М.А. [1], Хайруллин А.Р. [1], Замышляева О.Г. [2] Филиппов А.П. [1]
[1] *Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*
[2] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*
E-mail: mariasimonova1983@mail.ru

Главной особенностью строения амфифильных полимеров, определяющей их поведение в растворе и в блоке, является наличие компонентов, различающихся как по химической природе (амфифильные сополимеры), так и по архитектуре (линейные и разветвленные блоки). Сочетание различных структурных элементов в одной макромолекуле обусловливает появление новых свойств, отсутствующих у отдельных блоков или их смеси. В частности, селективность блоков по отношению к растворителю может приводить к процессам самоорганизации и образованию надмолекулярных структур в растворах. Поэтому, интерес ученых сосредоточен на исследовании свойств

полимеров подобной структуры, как в изолированном состоянии, так и при процессах самоорганизации [1–4].

Цель работы – установление способности к мицеллообразованию полимерных композиции полиметилметакрилата (ПММА) с сверхзразветвленным полифениленгерманом (ПФГ), в разбавленных растворах в зависимости от процентного содержания фторированного компонента в композиции ПММА-ПФГ.

Содержание ПФГ в полимерах варьировалось от 0.01 до 15 % . Строение полимеров было подтверждено методом ИК-спектроскопии. В качестве растворителей выбран хлороформ. Методами статического и динамического рассеяния света определены молекулярные массы полимеров, гидродинамические размеры изолированных макромолекул и агрегатов, значения второго вириального коэффициента. Полученные результаты сопоставлены с характеристиками для линейного полиметилметакрилата. Показано, что с увеличением процентного содержания ПФГ до 15 % в полимерной композиции ПММА-ПФГ в растворах в хлороформе, зафиксировано мицеллообразование причиной, которого является селективность выбранного растворителя по отношению к полимеру.

Список литературы

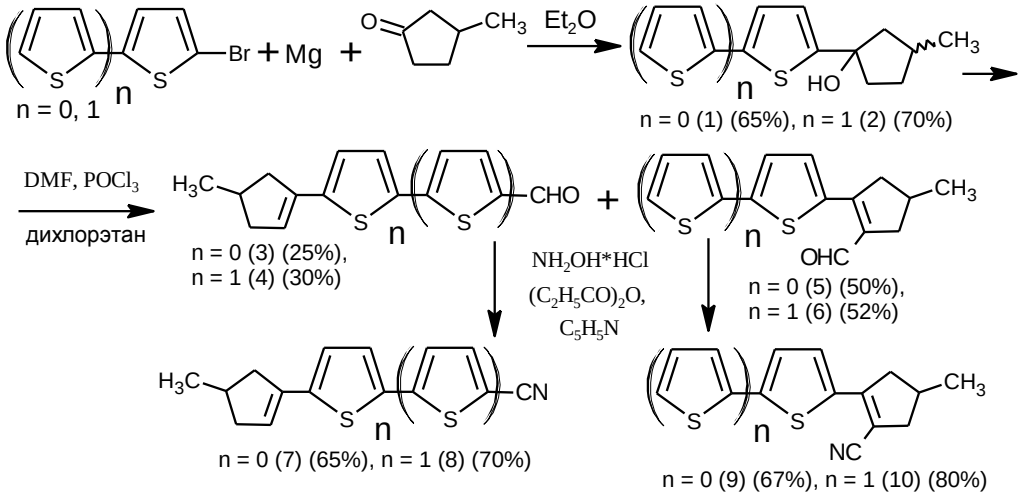
[1] Wurm F., Frey H. // Prog. Polym. Sci. 2011.V. 36. P. 1.
[2] Zakharova O.G., Simonova M.A., et al. // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2009. 14: P. 454.
[3] Симонова М. А., Симонова А. А., Замышляева О. Г. и др. В сборнике: Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение».–. 2014. Т. 20. С. 182-187.
[4] Simonova M. A., Zamyshlyayeva O. G., et al. Int. J. Polym. Anal. Charact. 2015. 20: P. 223.

3-Метилциклопентилтиофен и 2,2’-битиофен в реакции Вильсмейера-Хаака

Синичкина А.А., Мешковая В.В., Юдашкин А.В.
Самарский государственный технический университет, Самара
E-mail: ayudashkin@mail.ru

Циклоалкилбифенилы составляют основу жидкокристаллических систем быстродействующих дисплеев широкого диапазона температур и проявляют флуоресцентные свойства [1]. Дизамещенные 2,2’-битиофены, содержащие вдоль длинной оси молекулы сочетание циклоалкильных и электроноакцепторных групп, являются высокоэффективными и фотостабильными люминофорами [2].

Использование условий реакции Гриньяра позволяет с высоким выходом получить 3-метил-1-гидроксициклопентил производные тиофена и 2,2'-битиофена (1), (2):



Образование циклопентенильного фрагмента в условиях реакции Вильсмейера-Хаака приводит не только к новой π-системе, но и возможности изучения конкурирующих реакций электрофильного замещения в свободное тиофеновое кольцо (3), (4) или циклопентенильный фрагмент (5), (6). Формилпроизводные образуют оксимы, которые легко элиминируют молекулу воды с образованием соответствующих цианидов (7-10). Синтезированные соединения обладают значительным стоксовым сдвигом, интенсивной люминесценцией в видимом диапазоне от 420 до 540 нм и квантовым выходом до 0,4.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-43-02565.

Список литературы

[1] Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В. Жидкокристаллические материалы. – М.: Химия. 1989. 288 с.

[2] Meshkovaya V.V., Yudashkin A.V., Klimochkin Y.N. // Dyes and Pigments, 2015. V. 113. P. 435-446.

Наноразмерные интерполимерные комплексы полигексаметиленгуанидина

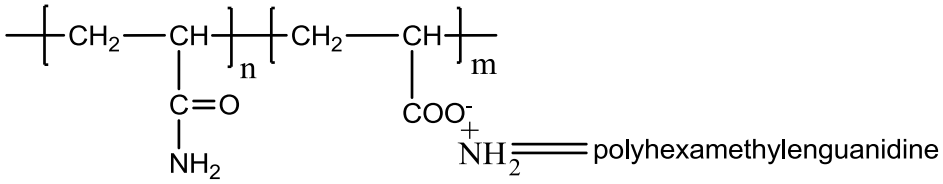
Смирнова М.Ю., Захарова Н.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург

E-mail: smirnova_mariann@list.ru

Исследование межцепных взаимодействий двух гидрофильных синтетических полимеров представляет особый интерес, поскольку открывает возможности для понимания особенностей процессов модификации биологически активных макромолекул, а также процессов, протекающих в биологических системах с их участием.

Настоящая работа посвящена изучению реакций карбоксилсодержащих сополимеров акриламида с антисептиком полигексаметиленгуанидином. Подобные реакции приводят к возникновению интерполимерных комплексов полигексаметиленгуанидина, в которых полностью сохраняется биологическая активность последнего. Кроме того, обеспечивается его пролонгированное действие благодаря «депо эффекту» и медленному поглощению макромолекул лимфатической системой, зависящему от молекулярной массы исходного сополимера-носителя.



В работе изучено формирование интерполимерных комплексов полигексаметиленгуанидина с сополимерами акриламида, содержащих 20.0 – 25.0 мол. % -COOH групп в водных растворах с различными значениями pH и ионной силы. Определены предельные емкости и степени связывания полигексаметиленгуанидина сополимерами. Молекулярные и гидродинамические характеристики (молекулярную массу, гидродинамические радиусы макромолекул) комплексов сравнивали с соответствующими величинами сополимеров-носителей и самого полигексаметиленгуанидина.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-33-00686/16).

Изменение микроструктуры бутадиен-нитрильных каучуков в процессе термического воздействия

Сороченко О.В., Скляренко Н.В., Ворончихин В.Д.
Сибирский государственный технологический университет, Красноярск

Возможности полимерной промышленности позволяют выпускать бутадиен-нитрильные каучуки (БНК) с содержанием нитрила акриловой кислоты (НАК) от 15 до 50 масс.%. Специфичность свойств БНК обусловлена наличием неподеленной электронной пары в атоме азота группы –C≡N, которая обеспечивает образование внутри- или межмолекулярных водородных связей, ограничивающих подвижность сегментов макромолекул.

В процессе термического воздействия на БНК (например, при вулканизации) подвижный атом водорода, расположенный у соседнего с группой –C≡N третичного атома углерода, отщепляется, что приводит к образованию полимерного макрорадикала, способного к различного рода реакциям.

Исследование микроструктуры БНК до и после термической обработки, выполненное с использованием метода ИК-спектроскопии, позволило

установить следующий характер изменений вне зависимости от марки исследуемого полимера:

- в процессе термоструктурирования практически не участвуют 1,4-*транс* диеновые структуры полимера, что подтверждается неизменностью пика при 968 $см^{-1}$, соответствующего данной структуре;
- уменьшение интенсивности пика при 2237 $см^{-1}$ (группа –C≡N), пика при 1310 $см^{-1}$ (колебания атома водорода в аморфной части 1,4-*цис* структуры диенового фрагмента макромолекулы) и пика при 745 $см^{-1}$ (колебания 1,4-цис- структуры) прямо пропорционально времени термического воздействия на сополимер;
- наличие внутримолекулярных циклов, образующихся в процессе термовулканизации, подтверждается возникновением полосы поглощения при 1690 $см^{-1}$ на получаемых ИК-спектрах;
- термическое воздействие на бутадиен-нитрильный каучук в присутствии кислорода воздуха вызывает протекание реакции Риттера, в результате которой при взаимодействии группы –C≡N и винильного фрагмента 1,2-звеньев диеновой части сополимера, происходит образование межмолекулярных связей, подобных N-замещенным амидам. Структура образующихся связей идентифицируется пиками при 3300 $см^{-1}$ (колебания группы >NH), при 1734 $см^{-1}$ (колебания группы >C=O), 2927 $см^{-1}$, 2856 $см^{-1}$ и 1442 $см^{-1}$ (колебания группы $–CH_2–$).

Сравнение изменения интенсивности пиков на ИК-спектрах промышленных марок БНК до и после термоструктурирования полимера показало, что в наибольшей степени структурные изменения наблюдаются в каучуке БНКС-40АН, а наименьшие – в каучуке БНКС-18АМН.

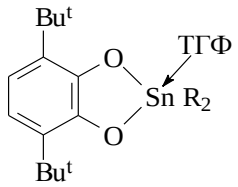
Бинарные системы катехолат олова(IV) / броморганическое соединение в полимеризации стирола

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

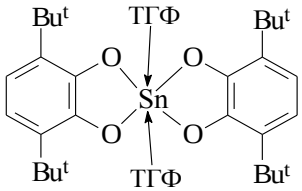
Моно- и бискатехолатные комплексы олова(IV) являются перспективными агентами для полимеризации в регулируемом режиме [1-2]. Пофрагментарный рост макромолекул при этом обеспечивается за счет обратимого взаимодействия их с С-центрированными радикалами. В то же время катехолаты олова(IV) способны и к реакциям с галогенорганическими соединениями [3-4]. Целью настоящей работы стало изучение процессов полимеризации стирола (**СТ**) с участием систем катехолат олова(IV) (**1-3**) / четырехбромистый углерод (**CBr_4**).

Установлено, что CBr_4 и комплексы **1-3** по отдельности снижают скорость термической полимеризации СТ при 90-110°С. Среднечисленная молекулярная масса (**ММ**) полиСТ также снижается, но остается практически неизменной с увеличением конверсии.

Сочетание **1** / CBr_4 уже в соотношении 1 / 1 позволяет увеличить выходы полиСТ до ~ 90%. Среднечисленные ММ полимера линейно возрастают с увеличением конверсии. Увеличение концентрации **1** способствует дальнейшему снижению значений ММ, однако закономерности их изменения по ходу процесса сохраняются. Коэффициенты полидисперсности полиСТ сохраняются в пределах 2.0-2.2.



*R = Et (**1**), Ph (**2**)*



3

В случае же систем **2** / CBr_4 и **3** / CBr_4 выходы полимера очень низки, предельная конверсия СТ не превышает 30-40%. ММ полиСТ также остается практически постоянной.

Таким образом, влияние систем катехолат олова(IV) / CBr_4 на кинетические закономерности полимеризации СТ и молекулярно-массовые характеристики полиСТ зависит от состава комплекса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (14-03-00064).

Список литературы

[1] Ваганова Л.Б. и др. / Известия АН, Сер. хим., 2015, №2, С.346-354.
[2] Ваганова Л.Б. и др. / ВМС, 2009, Т.51Б, №3, С.530-536.
[3] Ilyakina E.V. et al. / Inorg. Chim. Acta, 2012, 380, P.57-64. [4]. Ilyakina E.V. et al. / Inorg. Chim. Acta, 2013, 394, P.282-288.

Изучение компонентного состава и биологической активности эфирного масла *Bidens parviflora* Willd

Сүлеймен Е.М., Ибатаев Ж.А., Искакова Ж.Б.
Институт прикладной химии, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, 010008, Казахстан, Астана, ул. К. Сатпаев, 2
E-mail: suleimen_em@enu.kz

Bidens parviflora Willd (череда мелкоцветковая, семейство Asteraceae) – однолетнее растение, высотой 20-50 см. Распространено в Восточной Сибири, Дальнем Востоке, Монголии, Японии и Китае [1].

Ранее методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС) было исследовано эфирное масло из китайской провинции Шаньдунь [2].

Объектом нашего исследования является эфирное масло *B. parviflora*, собранного в Хасанском р-не Приморского края в окр. пос. Витязь (Дальний Восток, Россия) в ноябре 2015 г.

Эфирное масло получали из надземной части растения методом

гидродистилляции на аппарате Клевенджера в течение 2-х часов [3]. Выход эфирного масла составил 0.1%.

Определение компонентного состава эфирного масла *B. parviflora* проводили на газовом хроматографе Clarus-SQ 8 (PerkinElmer) с масс-спектрометрическим детектором (GC/MS). В результате анализа установлено, что летучий состав *B. parviflora* состоит из основных компонентов: β-эвдесмол – 28,8%, α-пинен – 8,9%, *м*-цимол – 8,3% и *транс*-неролидол – 5,3%.

Изучение цитотоксической активности проводили по методике, описанной нами в [4]. Установлено, что эфирное масло *B. parviflora* во всех испытанных концентрациях проявляет острую летальную токсичность – все личинки *Artemia salina* погибают. Антирадикальную активность изучали по модельному эксперименту, основанному на ингибировании 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилрадикала (DPPH) [5]. Эксперимент показал, что эфирное масло *B. parviflora* имеет низкую антирадикальную активность по сравнению с эталоном бутилгидроксианизолом (BHA).

Список литературы

[1] Флора Сибири. Том 13. *Asteraceae* (*Compositae*). Новосибирск, 1997. – 472 с.
[2] Li H., Liu H., Jiang H., Peng H., Ma Ch., Peng Ya. GC-MS Analysis for Essential Oils from *Bidens* L. Species in Shandong Province // Food and Drug. – 2011. – 13(12). – P. 404-407.
[3] Государственная Фармакопея СССР. Вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье МЗ СССР. 11-е изд. М., 1990. – 400 с.
[4] Suleimenov E.M. Components of *Peusedanum morisonii* and their antimicrobial and cytotoxic activity // Chemistry of Natural Compounds.–2009. –45(5) –P.710-711.
[5] Sawant O., Kadam V.J., Ghosh R. *In vitro* Free Radical Scavenging and Antioxidant Activity of *Adiantum lunulatum* // Journal of Herbal Medicine and Toxicology. - 2009. – No.3(2). - P. 39-44.

Кинетика накопления 4,4-диметилдиоксана-1,3 по реакции Принса в присутствии цеолита NaX

Овчинников Г.А., Горских В.А., Исламова Г.И.,
Кириллов Д.А., Фассалова И.И., Тухватшин В.С.
Башкирский государственный университет, Уфа

Одним из основных способов получения изопрена является разложение 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД), синтезируемого из изобутилена и формальдегида по реакции Принса в присутствии фосфорной кислоты [1].

В данной работе изучено влияние цеолита NaX на скорость образования ДМД из изобутилена и формальдегида.

Кинетику реакции изучали хроматографическим методом по изменению концентрации образующегося ДМД (внутренний стандарт - 4,4,5-триметил-1,3-

диоксан). Реакцию проводили в присутствии 5% масс. фосфорной кислоты и 5% масс. NaX при 75 ºС.

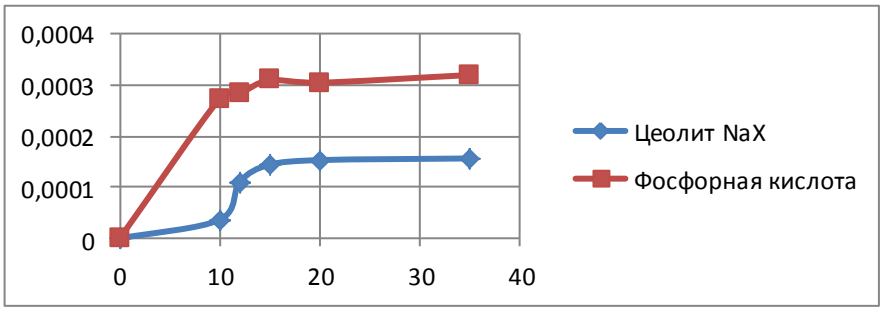


Рис. Кинетические кривые накопления ДМД при конденсации изобутилена и формальдегида в координатах с, моль/л – t, мин.

Установлено, что кинетические кривые накопления ДМД по реакции Принса хорошо (R = 0.972) линеаризуются в координатах уравнения $\ln([ДМД]_0/[ДМД]_t = kt$, что свидетельствует о первом порядке реакции. Значения констант скоростей накопления ДМД: в присутствии фосфорной кислоты $2{,}5\cdot10^{-5}$ c^{-1}, а при добавлении цеолита NaX – $1{,}8\cdot10^{-4}$ c^{-1}.

Таким образом, использование цеолита NaX в выше указанной реакции ведет к увеличению скорости накопления ДМД более чем на порядок.

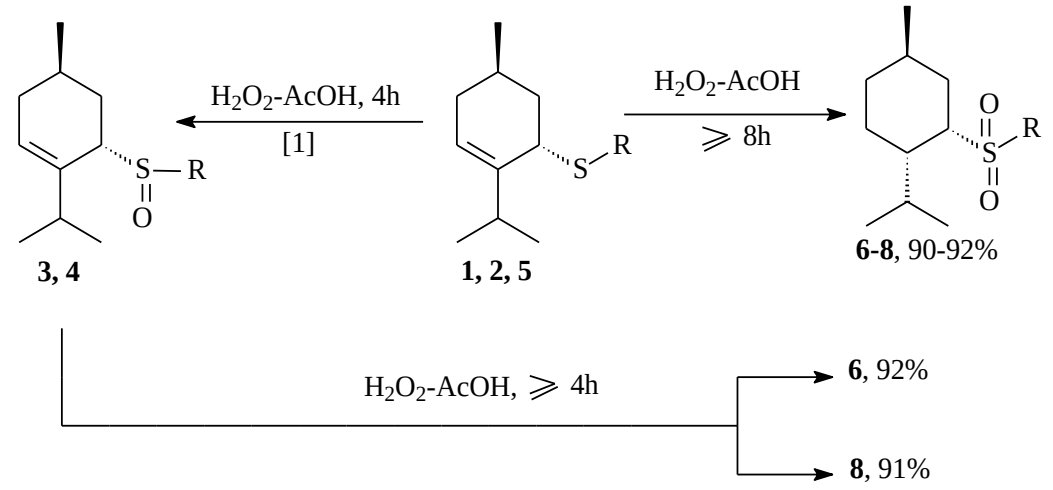
Список литературы

[1] Огородников С.К., Идлис Г.С. // Производство изопрена, Л.: Химия, 1973., 296 с.

Нетривиальная кислотная трансформация 3-ментеновых сульфоксидов в насыщенные сульфоны

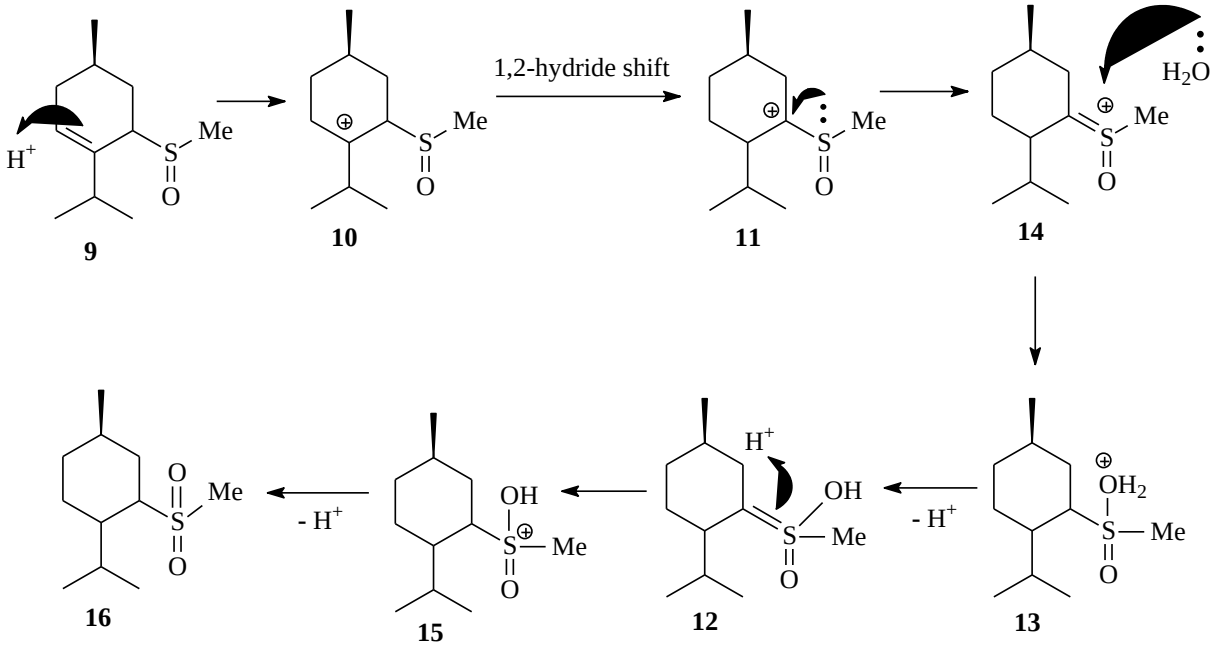
Тухватшин В.С.[1], Вакулин И.В.[1], Овчинников Г.А.[1],
Горских В.А.[1], Яковлева М.П.[2], Талипов Р.Ф.[1], Ишмуратов Г.Ю.[2]
[1]*Башкирский государственный университет, Уфа*
[2]*Уфимский институт химии РАН, Уфа*
E-mail: vadimtukhvatshin@yandex.ru

Известно [1], что сульфиды (**1**, **2**) окислением H_2O_2 в AcOH в течение 4 ч превращаются в сульфоксиды (**3**, **4**). Нами показано, что при увеличении продолжительности реакции окисления сульфидов (**1**, **2**, **5**) тем же реагентом до 8 ч и более наблюдается образование ментановых сульфонов (**6-8**). Кроме того, сульфоны (**6-8**) получены при выдерживании в той же системе сульфоксидов (**3**, **4**) в течение 4 ч и более.



R = Ph (**1**, **3**, **6**) , *n*-C_6H_{13} (**2, 4, 8**), *n*-$C_{12}H_{25}$ (**5**, **7**)

Была предложена и квантово-химически обоснована [метод B3LYP/6-31G(d,p)] возможная схема трансформации сульфоксидов (**3**, **4)** в сульфоны (**6**, **8**).



Данная схема подтверждена серией экспериментов. Так, выдерживание сульфоксида (**3**) в системах H_2SO_4−H_2O−AcOH или H_2O−AcOH, действительно, ведет к образованию сульфона (**6**). Следует отметить, что окисление циклогексенил- или вербенилфенилсульфидов H_2O_2 в AcOH в течение 8 ч, не приводит к образованию соответствующих насыщенных сульфонов.

Список литературы

[1] Г.Ю. Ишмуратов и др. Тиилирование (*R*)-4-ментен-3-она и его производных // Химия природ. соедин., 2013, Т. 5, С.743.

Алкильные комплексы редкоземельных металлов, содержащие бис(пара-толуидин)метильный лиганд – синтез, строение, реакционная способность

Христолюбов Д.О., Любов Д.М., Трифонов А.А.
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН
E-mail: sold-art@mail.ru

Интенсивное развитие химии σ-связанных алкильных комплексов редкоземельных металлов обусловлено их уникальной реакционной способностью и каталитической активностью в широком ряде превращений ненасыщенных субстратов. В последние два десятилетия основное внимание исследователей было направлено на поиск и разработку новых полидентатных лиганднов, способных стабилизировать высокореакционно-способные связи Ln−C, а также задавать необходимую геометрию координационного центра. Несмотря на большое число известных к настоящему времени алкильных производных лантаноидов, в качестве алкильных лигандов все они содержат Me_3SiCH_2-, $PhCH_2$- либо Me-группы, в то время как влияние природы самих σ-связанных алкильных групп на реакционную способность связи Ln−C практически не изучалось.

В нашем исследовании в качестве σ-связанного алкильного лиганда впервые был использован бис(пара-толуидин)метильный лиганд. Алкильные производные редкоземельных металлов (**3–5**) были получены по обменным реакциям между YCl_3, $LnI_2(THF)_2$ (Ln = Yb, Sm) с Li- (**1**) либо K-производными (**2**), полученными при металлировании бис(пара-толуидин)метана (рис 1). Строение комплексов **1–5** было подтверждено РСА. Установлено, что комплексы **4** и **5** являются эффективными катализаторами полимеризации изопрена, гидрофосфинирования олефинов, диенов и ацетиленов.

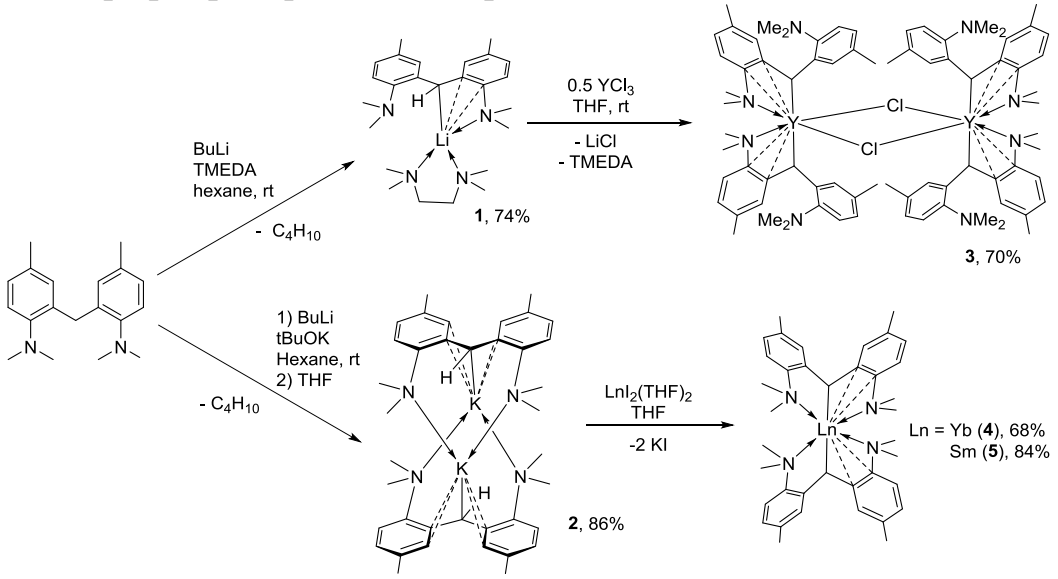


Рис. 1. Пути получения диалкильных комплексов редкоземельных металлов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-33-20285 мол-а-вед).

Изучение реологических свойств натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы

Чернова В.В., Миниахметова С.Р.
ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», Уфа
E-mail: my_life82@mail.ru

Изучение реологических характеристик растворов полиэлектролитов имеет существенные особенности по сравнению с растворами неионогенных полимеров. Для растворов неионогенных полимеров точно установлено, что при концентрации c^*, определяемой как точка кроссовера, среднее расстояние между центрами масс макромолекул превышает размеры полимерного клубка, а при $c>c^*$ в растворе полимера формируется флуктуационная сетка зацеплений. При этом концентрация c^*, определяемая как величина обратная значению характеристической вязкости полимера, численно совпадает со значением концентрации формирования сетки зацеплений (c_e). В случае полиэлектролитов существенным фактором, определяющим поведение раствора, является электростатическое отталкивание между полиионами, что несомненно должно влиять как на положение концентрации кроссовера c^*, так и на параметры сетки зацеплений. Так в работе [1], было показано наличие протяженной концентрационной области неструктурированных полуразбавленных растворов без образования сетки зацеплений для растворов хитозана в уксусной кислоте.

С целью расширения круга ионогенных полимеров, для которых выявлены реологические особенности, было проведено исследование влияния концентрационного режима на структурообразование и динамические свойства полиэлектролита натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). Реологические исследования растворов КМЦ проводили на модульном динамическом реометре Haake Mars III при 25^0C в режиме непрерывного сдвигового деформирования в диапазоне скоростей сдвига от 0.1 до 100 c^{-1}.

В ходе выполнения работ установлено, что зависимость сдвиговой вязкости от концентрации хорошо апроксимируется степенной функцией $\eta \sim c^n$. При этом значения тангенсов углов наклона аппроксимирующих прямых, соответствующих степенному показателю n, на начальном участке зависимости $\eta \sim c$ равен 1, а на конечном участке – больше 1. Так как значение характеристической вязкости изучаемого образца КМЦ равно 35.3, перекрывание клубков начинается при концентрации $c^*=1/35.3=0.03$ г/дл. Реологические исследования свидетельствуют о том, что формирование флуктуационной сетки зацеплений происходит при концентрации КМЦ в растворе c_e порядка 0.1 г/дл.

Таким образом, экспериментально установлено, что концентрация кроссовера c^* и концентрация формирования флуктуационной сетки зацеплений c_e для раствора натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы в воде не совпадают.

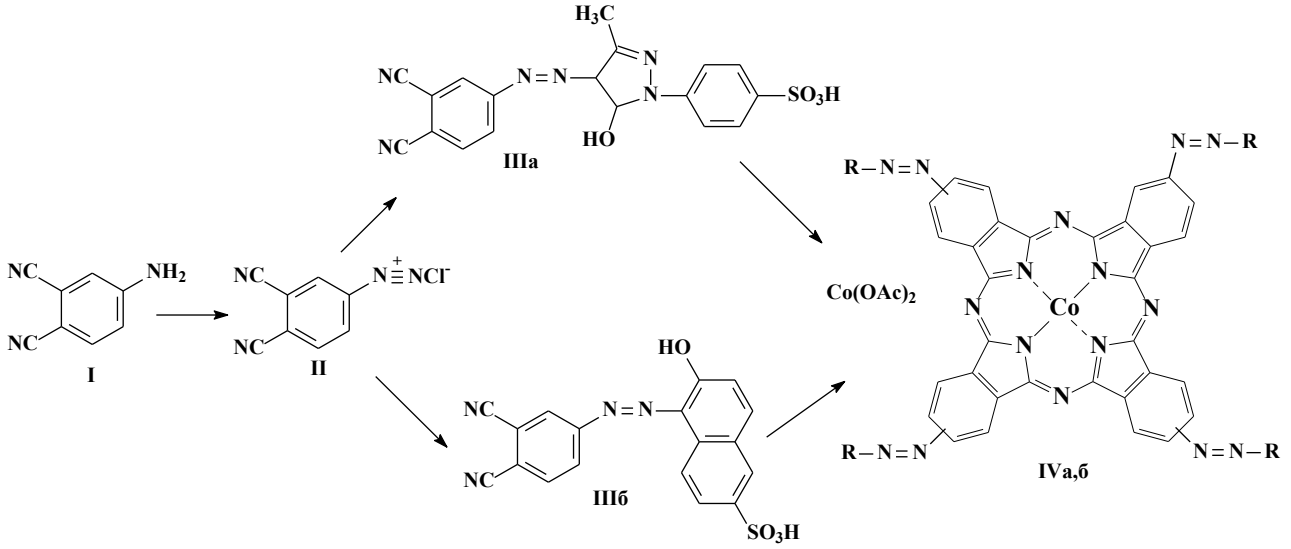
Список литературы

[1] Bazunova M.V., Valiev D.R., Chernova V.V., Kulish E.I. // Polymer Science Series A. 2015. T. 57 (5). P. 675-679.

Водорастворимые тетра-4-[(Z)-R-диазенил]фталоцианины кобальта

Чеснов А.А., Тихомирова Т.В., Шапошников Г.П.
НИИ МГЦС Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново
E-mail: tararjkina@mail.ru

Настоящее сообщение посвящено синтезу и исследованию физико-химических свойств фталоцианинов кобальта, содержащих на периферии остатки сульфоароматических кислоты связанных с макрокольцом азогруппами. С привлечением реакции диазотирования 4-аминофталонитрила (I) и последующего азочетания полученной соли диазония (II) с 1-(4'-сульфофенил)-3-метилпиразолоном-5 и солью Шеффера получены соответствующие азокрасители - фталонитрилы (IIIа,б).



Нагреванием синтезированных нитрилов (III а,б) с ацетатом кобальта в присутствии мочевины при температуре 190-195 ^{o}C синтезированы соответствующие фталоцианины кобальта (IV а,б), очистка которых проводилась методом колоночной хромотографии.

Идентификация полученных соединений проведена с привлечением элементного анализа, тонкослойной хромотографии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, ИК и электронной спектроскопии. Выявлено, что комплексы IVа,б обладают растворимостью в ДМФА и водно-щелочных растворах, тетра-4-[*(Z)*-(2-гидрокси-6-сульфо-1-нафтил)диазенил]фталоцианин кобальта (IVб) растворяется в воде. Показано, что электронные спектры поглощения комплексов (IVа,б) во всех растворителях характеризуются наличием двух интенсивных полос поглощения в области 350-500 и 700-725 нм. Установлено, что природа заместителя оказывает сильное влияние на положение всех полос поглощения. Отмечено, что полученные соединения находятся в растворах преимущественно в ассоциированном состоянии.

Работа выполнена в соответствие с государственным заданием Министерства образования и науки РФ.

Каталитическое окисление дисульфидов системой тетра-трет.-бутокститан – *трет*.-бутилгидропероксид

Чуркина А.Н., Гуленова М.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: churkina_an@mail.ru

В данной работе изучено окисление дисульфидов различного строения системой тетра-*трет*-бутокститан (**1**) – *трет*-бутилгидропероксид (**2**), а также предпринята попытка выявления природы окислителя рассматриваемых субстратов.

В качестве объектов исследования выбраны дифенил-, дибензил-, бис(*n*-нитрофенил)- и бис(бензотиазол-2-ил)-дисульфиды. Реакции окисления последних могут быть направлены по нескольким реакционным центрам: непосредственно по атому серы, а также по метиленовому фрагменту, что приведет к деструкции C-S связи.

Предварительными опытами установлено, что в отсутствие алкоксисоединения (**1**) *трет*-бутилгидропероксид окисляет исходные дисульфиды не селективно.

Реакции изучаемых дисульфидов с системой (**1**) - (**2**) проводили при комнатной температуре в бензоле при мольном соотношении реагентов, равном 1:1:2. Все реакции экзотермичны.

Предлагаемая система позволяет проводить окисление симметричных дисульфидов ароматического ряда и дисульфидов, содержащих функциональные группы, до тиосульфонатов с высоким выходом, минуя стадию образования тиосульфинатов. Данный факт подтвержден качественными реакциями. Наибольшая селективность отмечена для системы тетра-*трет*-бутокститан – *трет*-бутилгидропероксид по отношению к дифенил- и дибензил- дисульфидам. Предполагается, что трансформация дисульфидов в тиосульфонаты осуществляется непосредственно титансодержащим перокситриоксидом $(t\text{-BuO})_3\text{TiOOOBu-}t$.

Интересный факт обнаружен при окислении дифенил- и дибензилдисульфидов. В продуктах реакции определены соответствующие сульфиды, что свидетельствует о деструкции S-S связи исходных дисульфидов. Предположительно процесс протекает по пути S_R2-замещения.

В случае дибензилдисульфида также в незначительной степени отмечается деструкция C-S связи исходного субстрата. Предложен радикальный путь образования получающегося при этом бензальдегида. Данное направление реализуется не более, чем на 15%.

Контролируемый синтез сополимеров на основе высших алкилметакрилатов в присутствии дитиобензоатов

Шаров Н.Н., Колякина Е.В.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: kelena@ichem.unn.ru

В настоящее время для синтеза полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками, структурой и топологий широко применяются методы контролируемой радикальной полимеризации (**КРП**). Среди известных методов КРП направление радикальной полимеризации с участием агентов обратимой передачи цепи (**ОПЦ**) имеет несомненные преимущества. Данный подход достаточно прост и универсален, позволяет осуществлять полимеризацию широкого круга мономеров.

С применением подхода обратимой передачи цепи нами разработана методика получения сополимеров на основе высших алкилметакрилатов фракции C_{10}-C_{14}. В качестве регуляторов полимеризации были выбраны два ОПЦ-агента: пропил-2-цианодитиобензоат (**ПТБ**) и S-(тиобензоил)тиогиликолевая кислота (**ТТК**). Синтез сополимеров осуществлялся в присутствии 0.01 моль/л традиционного радикального инициатора динитрила азоизомасляной кислоты (**ДАК**) при температуре 80°С.

Установлено, что вводимые ОПЦ-агенты по-разному влияют на кинетические параметры сополимеризации алкилметакрилатов, а также молекулярно-массовые характеристики сополимеров. Так введение ТТК не оказывает существенного влияния ни на скорость сополимеризации эфиров C_{10}-C_{14} метакриловой кислоты, ни на молекулярно-массовые характеристики синтезируемых сополимеров. Однако в присутствии данного ОПЦ-агента наблюдается незначительное уменьшение коэффициента полидисперсности сополимеров. Наиболее эффективным ОПЦ-агентом полимеризации высших эфиров метакриловой кислоты является ПТБ, в его присутствии процесс полимеризации реализуется в контролируемом режиме. Показано, что при наличии ПТБ скорость полимеризации алкилметакрилатов несколько уменьшается по сравнению со скоростью процесса на традиционном инициаторе, в целом время достижения глубоких конверсий в присутствии данного агента в концентрации 0.1 моль/л увеличивается в три раза. Установлено, что молекулярная масса синтезируемых сополимеров линейно возрастает с увеличением конверсии. При этом коэффициенты полидисперсности образцов составляют значения 1.16-1.33. Варьирование концентрации ПТБ позволяет синтезировать сополимеры с различными молекулярными массами, что является важным преимуществом при создании вязкосных присадок маслам на основе алкилметакрилатов.

Работа выполнена в рамках задания Минобрнауки России (проект № 736) и Российского фонда фундаментальных исследований (пр. № 14-03-00064).

Наночастицы железа, стабилизированные в матрице карбоксиметилхитина: получение, состав и структура

Широкова Л.Н.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва
E-mail: shirokova@ips.ac.ru

Методы синтеза наночастиц металлов при восстановлении ионов металлов непосредственно в полимерных матрицах привлекают большой интерес исследователей. Водорастворимое производное хитина 6-О-карбоксиметилхитин является нетоксичным, биоразлагаемым, биосовместимым и пленкообразующим полиэлектролитом, что обусловливает выбор полисахарида 6-О-карбоксиметилхитина в качестве полимера-носителя наноразмерных частиц железа.

Разработан одностадийный процесс перевода наночастиц железа из их мицеллярного раствора в изооктане в водный раствор карбоксиметилхитина, исключая промежуточную стадию получения водной дисперсии наночастиц железа. С использованием метода ИК-Фурье-спектроскопии установлено, что за счет образования системы водородных связей между связью –N–H в амидной группе 6-О-карбоксиметилхитина и связью –C=O в сложноэфирной группе ПАВ-стабилизатора наночастиц железа (1,4-*бис*-[(2-этилгексил)окси]-1,4-диоксобутан-2-сульфонат натрия, АОТ, $C_{20}H_{37}O_7SNa$) образуются устойчивые в воде трехкомпонентные системы, состоящие из ядра – металлических частиц железа, стабилизированных гидрофобным ПАВ и гидрофильным 6-О-карбоксиметилхитином [1]. Отметим, что величина оптической плотности наночастиц железа в композитных пленках не менялась в течение 6 месяцев.

Проведено изучение структуры и размеров наночастиц железа в макромолекулярной системе, созданной на основе 6-О-карбоксиметилхитина, с использованием методов микрорентгеноспектрального и микродифракционного анализа, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Согласно данным, полученным с использованием методов ПЭМ и АСМ, размер получаемых ультрадисперсных частиц находится в диапазоне 2–4 нм. Анализ данных микрорентгеноспектрального анализа показал, что в состав наночастиц железа в наносистеме 6-О-карбоксиметилхитин–наночастицы железа входят в основном частицы альфа-железа в нуль-валентном состоянии (α-Fe^0) и некоторое количество наночастиц магнетита Fe_3O_4. Наночастицы α-Fe^0 и Fe_3O_4 могут быть использованы в технологиях получения функциональных наноматериалов для защиты окружающей среды в качестве восстановителей загрязнителей до нетоксичных соединений и в области биомедицины соответственно.

Благодарность. Автор выражает признательность в.н.с., к.х.н. Александровой В.А.

Список литературы

[1] Shirokova L.N., Alexandrova V.A., Revina A.A. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2016. V. 52. № 1. P. 66–73.

Особенности синтеза амидов жирных кислот

Ширшин К.К.[1,2], Канаков Е.А.[1,2], Гущин А.В.[1]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*
[2]*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород*
E-mail: kkshirshin@mail.ru

Амиды жирных кислот находят широкое применение в косметической, фармацевтической и пищевой промышленности. Такие амиды часто используются в качестве эмульгаторов и плёнкообразующих ингибиторов сернокислой коррозии. Традиционно амиды жирных кислот получают по реакции N-ацилирования аминов кислотами или их производными. При использовании кислот в качестве ацилирующего агента становится невозможным достижение высокого выхода продукта. К тому же, процесс солеобразования значительно снижает скорость целевой реакции. Использование хлорангидридов карбоновых кислот в качестве ацилирующего агента позволяет достичь выхода продукта близкого к количественному. Трудности при разделении смеси, нейтрализации и удалении соляной кислоты из описываемой системы не способствовали широкому распространению данной технологии в промышленности.

В последнее время все больше внимание уделяется увеличению экологичности производств. В связи с этим, всё большее внимание уделяется использованию растительных масел в качестве альтернативного экологичного возобновляемого сырьевого ресурса. Такие масла представляют собой смеси триглеридов жирных кислот и могут использоваться в описываемом процессе в качестве ацилирующего агента. К тому же, побочным продуктом подобной реакции является востребованный на сырьевом рынке глицерин.

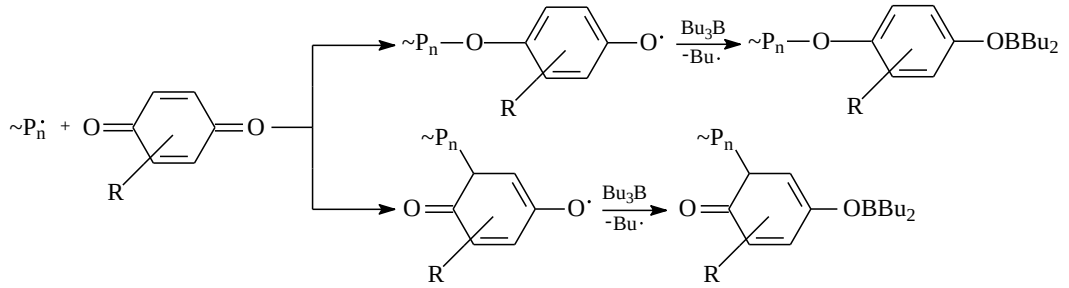
Действительно, использование растительных непищевых масел в качестве ацилирующего агента позволяет избежать недостатков, присущим методам, описанным ранее. В ходе ряда экспериментов, в некаталитической системе при использовании низкомолекулярных аминов и рапсового масла в качестве исходных веществ достигается конверсия регентов порядка 80% (T=120-150^{0}C, соотн. амин: масло 3:1). При использовании диаминов в качестве исходного сырья конверсия реагентов значительно не меняется, однако, проанализировав ИК-спектры реакционной массы, можно сделать вывод, что полученный амид циклизуется в имидазолин (при температуре 140-150^{0}C).

Получение данной реакционной смеси представляет большой научный и коммерческий интерес, т.к. в ряде зарубежных статей описано возможное применение амидно-имидазолиновых смесей в качестве эмульгаторов, ингибиторов солянокислой и сернокислой коррозии.

Термическая стабильность полиметилметакрилата, синтезированного в присутствии системы три-*н*-бутил бор – *п*-хинон

Шувалов С.Э., Сологубов С.С.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: sereja.shuvalov@yandex.ru

Изучена полимеризация метилметакрилата, инициируемая 0.1 мол. % динитрила азоизомасляной кислоты, в присутствии 0.8 мол. % три-*н*-бутилбора и 0.25 мол. % *п*-хинонов: нафтохинона (НХ), *о*-ксилохинона (КХ), 2,5-ди-*трет*-бутил-*п*-бензохинона (2,5-ДТББХ) и дурохинона (ДХ), которая осуществляется по схеме [1, 2]:



(1)

(2)

Методом УФ-спектроскопии было установлено, что *п*-хиноны, имеющие не замещённые атомы углерода в хиноидном кольце (НХ, КХ и 2,5-ДТББХ), присоединяют радикал роста как по C=O (1) так и по C=C связи (2). Полностью замещённый ДХ реагирует с радикалом роста только по C=O связи (1). С помощью МАЛДИ-масс-спектрометрии было показано, что на ряду с макромолекулами, образующимися по схемам (1) и (2), полимер содержит макромолекулы, содержащие терминальные структуры -BBu_2, то есть образцы ПММА не содержат «дефектных» структур, которые обычно образуются за счет реакции диспропорционирования.

Образцы ПММА с конверсиями от 81 до 90% были подвергнуты термогравиметрическому анализу в интервале температур 25 - 400°C. Полимеры, полученные в присутствии ТНББ и ТНББ совместно с *п*-хиноном, характеризуются более низкой температурой начала разложения по сравнению с ПММА, синтезированным традиционной радикальной полимеризацией. При этом разложение 50% образца происходит при температурах, не ниже температуры половины разложения образца ПММА, синтезированного за счёт традиционной радикальной полимеризации.

Список литературы

[1] Додонов В.А., Кузнецова Ю.Л., Лопатин М.А., Скатова А.А. //Изв. РАН. 2004. №10. С. 2114-2120.

[2] 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.

Деформационно-прочностные свойства пластифицированных хитозановых пленок

Шульга А.А., Васильев А.В.
Башкирский государственный университет, Уфа

В настоящее время одним из актуальных направлений комбустиологии является создание эффективных покрытий на раны и ожоги [1]. Из всего многообразия защитных покрытий, согласно литературным источникам и патентным данным, для этой цели наиболее подходящими являются пленки, полученные из биосовместимых природных или искусственных полимеров, а также их композиций.

Полимер хитозан (ХТЗ), получаемый из биополимера хитина, сочетает в себе широкий спектр разнообразных свойств. Например, ХТЗ не токсичен, биосовместим с тканями живых организмов, обладает бактериостатическими свойствами, является высокоэффективным сорбентом и др. [2].

К сожалению, деформационно-прочностные свойства пленок ХТЗ и пленочных материалов на его основе не являются удовлетворительными. Пленки ХТЗ являются хрупкими, что затрудняет их применение в регенеративной медицине и снижает лечебный эффект. В связи с этим целью данной работы стало изучение возможности пластифицирования хитозановых пленок с целью улучшения их деформационно-прочностных характеристик.

Растворителем ХТЗ служила 1% уксусная кислота. Концентрация ХТЗ в растворе составляла 2% масс. В качестве пластификатора в данной работе был выбран глицерин, который вводился в пленку в процессе приготовления в количестве от 10 до 50% по массе по отношению к массе ХТЗ. Пленка формировалась на поверхности чашки Петри. Толщина пленок составляла 0,1 мм. Относительное удлинение при разрыве (ε) рассчитывали с учетом первоначальной длины пленочного образца, взятого на испытание, и выражали в процентах. Значения относительного удлинения при разрыве являлись средними арифметическими из 3-х параллельных измерений.

Как показали проведенные испытания пленочных образцов ХТЗ, добавление глицерина в процессе приготовления пленок позволяет в значительной мере повысить эластичность пленочных образцов. Если исходная пленка ХТЗ, не содержащая глицерин, характеризовалась значением относительного удлинения при разрыве ε=7%, то пленка с содержанием глицерина 50% по массе от массы ХТЗ имела значение ε=50%.

Таким образом, варьируя концентрацию глицерина в пленке, можно в существенной мере улучшить ее эластичность.

Список литературы

[1] Шаповалов С.Г. Современные раневые покрытия в комбустиологии // ФАРМиндекс-Практик. 2008. №8. С.38-46

[2] Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение / Под ред. Скрябина К.Г., Вихоревой Г.А., Варламова В.П. М.: Наука. 2002. 368 с.

Синтез анионных поверхностно-активных веществ

Юганова А.В.
Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение «Средняя школа №27», Дзержинск
E-mail: aliona.yuganowa@yandex.ru

Анионные поверхностно-активные вещества (ПАВ) применяют для самых различных целей в химической, нефтехимической, пищевой промышленности, при производстве косметических препаратов и других технологических процессах (в качестве моющих агентов, для стабилизации дисперсных систем — эмульсий, пен, суспензий, для понижения прочности поверхности обрабатываемых материалов) [1-3].

В связи с расширением области применения поверхностно-активных веществ исследование и синтез ПАВ является актуальной проблемой.

При выполнении данной работы нами проведено исследование применения вторичных спиртов при производстве ПАВ, синтезировано анионное поверхностно-активное вещество на основе вторичных спиртов фракции C_{12}-C_{14} - натриевая соль сульфоэтоксилата.

Список литературы

1. Плетнев М.Ю. (ред.) Поверхностно-активные вещества и композиции. Москва: Клавель, 2002. - 768 с.
2. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение, 2-е изд., 1981.
3. Волков В.А. Поверхностно-активные вещества. Синтез и свойства. Часть 1. Синтез и свойства поверхностно-активных веществ.

СЕКЦИЯ 2
Неорганическая химия, химия высокочистых веществ

Синтез и фазообразование сложных фосфатов $Mn_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$

Абросимова С.М.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

Многие сложные фосфаты титана и металлов в различных степенях окисления характеризуются каркасной структурой типа $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP) (рис. 1) и склонностью к широкому изо- и гетеровалентному изоморфизму с образованием рядов твердых растворов. Они представляют интерес для практического применения в качестве термостойких материалов, способных выдерживать тепловые удары, катализаторов и др.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию фазообразования сложных фосфатов в системе $Mn_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (x = 0, 0.2, 0.5).

Образцы синтезированы методом Печини. Исходными реагентами служили водные растворы $Mn(CH_3COO)_2$, $Al(NO_3)_3$, $TiOCl_2$, $NH_4H_2PO_4$, лимонная кислота, этиленгликоль. Финальная температура отжига реакционной смеси составляла 650°С.

Полученные фосфаты охарактеризованы методами рентгенографии (Shimadzu XRD-6000), электронного микрозондового анализа (JEOL JSM-7600F с анализатором OXFORD X-Max 80 (Premium)) и ИК-спектроскопии (FTIR-8400). Результаты свидетельствуют об образовании в изученной системе твердых растворов NZP-строения (рис. 2).

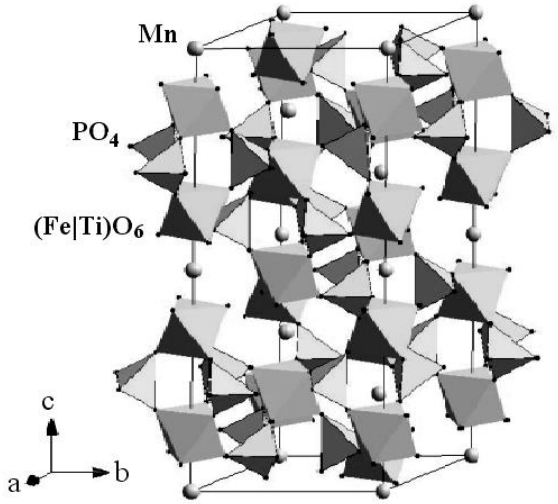


Рис. 1. Фрагмент структуры $MnFeTi(PO_4)_3$.

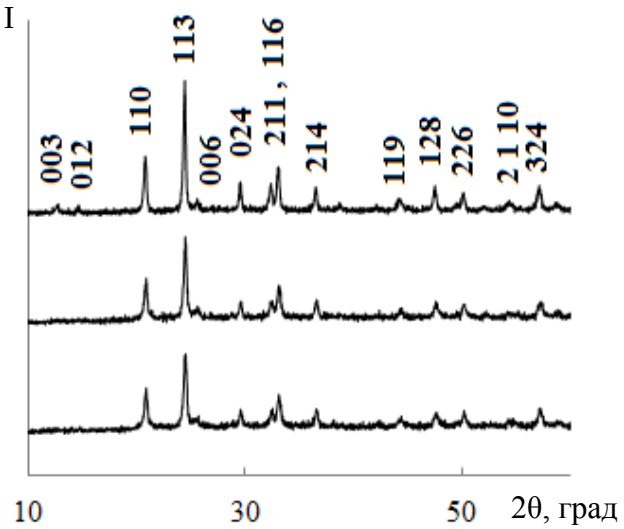


Рис. 2. Рентгенограммы (CuKα) фосфатов $Mn_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$: x = 0 (*1*), 0.2 (*2*), 0.5(*3*).

Таким образом, показана возможность замещения ионов Ti^{4+} на Al^{3+} в каркасе NZP-фосфатов, включающих d-переходные металлы (Mn) в полости структуры. Полученные результаты иллюстрируют способности NZP-структуры к широкому изоморфизму в ее различных позициях.

Синтез наноразмерных порошков оксида иттрия с применением ЛРС DC-1500

Арзманова А.Б., Гасанов А.А., Юрасова О.В., Данилова Е.А.
Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности», Москва
E-mail: gasanov@girmet.ru

Наноматериалы, способы их получения и возможные области применения стали важным объектом научных исследований в последнее десятилетие. Результаты исследований позволяют говорить об исключительной перспективности подобных материалов, позволяющих получить изделия и устройства с новыми функциональными возможностями. В связи с этим, значительный интерес представляют оксиды редкоземельных металлов (РЗМ), благодаря их широкому применению в различных областях науки и техники.

Целью настоящей работы явилось получение нанокристаллических порошков РЗМ - оксида иттрия с применением преимуществ лабораторно-распылительной сушилки DC-1500.

Для получения оксида иттрия с соответствующей микроструктурой использовали твердофазный метод, базирующийся на термическом разложении химических соединений – карбонатов, оксалатов и гидроксидов металлов, взятых в качестве исходных веществ. Определено, что наиболее мелкое зерно оксидов получается из гидроксидов, наиболее крупное – из оксалатов. Поскольку гидроксиды трудно фильтруются, мы остановились на карбонатах иттрия. В докладе будут приведены результаты исследований, которые оказывают влияние на получение наноразмерных оксидов РЗМ:

- состав и концентрация исходного соединения, способы его получения;
- скорость проведения процесса;
- температура термообработки и время выдержки материала при этой температуре.

В результате исследований усовершенствован процесс получения наноразмерных порошков оксида иттрия. Сокращена продолжительность стадии высушивания промежуточных продуктов с использованием преимуществ ЛРС DC-1500.

Работа проводится в рамках соглашения с Минобрнауки РФ №14.579.21.0049 от 26.08.2014 г., имеющего уникальный идентификатор RFMEFI57914X0049.

Термодинамические свойства стекол TeO_2-WO_3-La_2O_3 в диапазоне температур 300 – 950 К

Балуева К.В.[1], Плехович А.Д.[2], Кутьин А.М.[2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*
[2]*Институт химии высокочистых веществ РАН им. Г.Г. Девятых, Нижний Новгород*
E-mail: balueva.kris@yandex.ru

Контроль процесса изготовления волоконных световодов ставит задачу исследования теплофизических и термодинамических свойств теллуритных стёкол. Кроме того, для сложных и варьируемых по составу теллуритных стёкол с дополнительно вводимыми легирующими компонентами наряду с экспериментальными исследованиями необходимо использование прогностических методик для базовых термодинамических свойств.

Цель работы – термографическое исследование перспективных образцов высокочистых теллуритно-вольфраматных стёкол для оптических применений.

В данной работе методом дифференциальной сканирующей калориметрии (Netzsch DSC 404 F1 *Pegasus*) изучены теплоёмкость и характеристики стеклования системы $x$$TeO_2$–(100–$x$–$z$)$WO_3$–$z$$La_2O_3$, где z = 2, 4 и 6 % (мольн.).

Результаты исследования показали, что по мере увеличения содержания La_2O_3 в образцах стёкол температура стеклования и теплоёмкость возрастают. Для образца с наименьшим содержанием La_2O_3 при скорости нагревания 10 К/мин наблюдается переходящий в плавление пик кристаллизации. Стойкость к кристаллизации возрастает с ростом содержания оксида лантана, и при той же скорости нагревания в двух других образцах кристаллизация не проявляется.

Обработка данных и расчет избыточных термодинамических функций стёкол и их расплавов выполнен с использованием статтермодинамической модели. Найденные параметры модели позволили осуществить экстраполяцию теплоёмкости в низкотемпературную область, а также охарактеризовать энергетическую и энтропийную избыточность стёкол.

Сведения о теплоёмкости и характеристиках стеклования являются новой информацией для стеклообразующих систем составов $(TeO_2)_{0,735}(WO_3)_{0,245}(La_2O_3)_{0,02}$ и $(TeO_2)_{0,705}(WO_3)_{0,235}(La_2O_3)_{0,06}$ и дополняют ранее полученные данные для стекла $(TeO_2)_{0,72}(WO_3)_{0,24}(La_2O_3)_{0,04}$. Установленные корреляционные соотношения для модельных параметров от состава указанного ряда стёкол позволяют предсказать термодинамические свойства неизученных соединений этого ряда.

Дистилляционнная очистка пентакарбонила железа природного изотопного состава

Белозеров Ю.С.[1], Буланов А.Д.[1], Созин А.Ю.[1], Потапов А.М.[1], Стешин М.О.[2]
[1]*ФГБУН Институт химии высокочистых веществ РАН, Нижний Новгород*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*
E-mail: belozerov@ihps.nnov.ru

Пентакарбонил железа применяется для получения порошков и плёнок чистого железа, а также при его изотопном обогащении. Изотопы железа, содержащиеся в природном изотопном составе, находят следующее применение [1]:

- ^{54}Fe: для получения изотопов ^{55}Fe и ^{55}Co, используемых в медицине, в качестве детекторов нейтронов, в качестве эталона во вторичной ионной масс-спектрометрии;
- ^{56}Fe: в мёссбауэровской спекроскопии, в качестве эталона во вторичной ионной масс-спектрометрии, для получения изотопа ^{55}Co, используемого в медицине;
- ^{57}Fe: В мёссбауэровской спекроскопии, а также исследованиях методами электронного парамагнитного резонанса и ядерного магнитного резонанса;
- ^{58}Fe: при получении сверхтяжёлых ядер, в медицине.

Наиболее вероятными примесями в пентакарбониле железа являются карбонилы других переходных металлов. Так как многие карбонилы являются легколетучими соединениями, для очистки был выбран метод дистилляции.

Для проведения процесса дистилляции в предварительно кварцевую ампулу с фторопластовым краном был залит пентакарбонил железа из баллона. Затем при температуре 80-85°С в течении 2,5 часов проводилась дистилляция при пониженном давлении в другую кварцевую ампулу, охлаждаемую жидким азотом. Затем при аналогичных условиях полученный продукт был подвергнут повторной дистилляции.

Суммарное содержание примесей соединений других металлов в полученном таким образом продукте составило $2{,}4\times10^{-3}$% масс. Анализ на наличие молекулярных примесей показал общее содержание на уровне 4,1±1,3% об., из которых – 3,8±1,2% составляют монооксид и диоксид углерода, а также азот.

Список литературы

[1] Изотопы // ред. В.Ю. Баранов. – Москва: Физматлит. 2005. т. 2, с. 705-707.

Сложные оксиды вольфрама и теллура различных структурных типов

Блохина А.Г., Морева Ж.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: Al1ona.rom@yandex.ru

Одними из перспективных классов неорганических материалов являются сложные оксиды вольфрама и теллура. Эти соединения широко используются для создания новых функциональных материалов.

Данные сложные оксиды отличаются разнообразным составом благодаря значительной емкости к различным изоморфным включениям. Это обстоятельство позволяет в широких пределах варьировать их состав, а, следовательно, и свойства.

Известно, что сложные оксиды, содержащие вольфрам, теллур, элемент пятой группы и щелочной металл, обладают высокими показателями ионной проводимости, что дает предпосылки для разработки керамических ионных проводников, используемых в топливных элементах, сенсорах и др. Материалы для подобных целей должны сохранять работоспособность в условиях износа, коррозии, изменения температуры, то есть, в экстремальных условиях эксплуатации.

Для решения реальных практических и технологических задач, помимо информации о полезных, с точки зрения материаловедения, свойствах вещества, так же необходимы данные о физико-химических характеристиках объекта. Недостаток подобных сведений затрудняет, а зачастую делает невозможным создание нового функционального материала в связи с невыполнимостью прогноза поведения данного вещества в процессе дальнейшей эксплуатации.

В связи с вышеизложенным проведение оптимизации методик синтеза, получение новых неизвестных ранее представителей ряда $M^{I}A^{V}B^{VI}O_6 \cdot nH_2O$ (M^{I} –H_3O, Li, Na, K, Rb, Cs, Tl; A^{V} –V, Nb, Sb, Ta, B^{VI}= W, Te; n=0,1), изучение взаимосвязи между структурой соединений и их свойствами, а так же исследование термодинамических и теплофизических характеристик соединений представляется весьма актуальной задачей.

Полученные в ходе данной работы сведения об особенностях структурообразования в изученных кристаллохимических рядах, химической и термической стабильности соединений, их устойчивости к тепловым ударам, являются основополагающими при конструировании новых материалов с заданными свойствами. Спектроскопические, физико-химические, и термодинамические характеристики так же могут быть использованы при рассмотрении и моделировании различных химических процессов с участием изученных соединений и включены в соответствующие базы данных и справочные издания по неорганической химии и химической термодинамике.

Экстракционное выделение Eu из отходов производства люминофоров

Василенко С.А., Юрасова О.В., Сайкина О.Ю., Апанасенко В.В.
Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва
E-mail: OVYurasova@giredmet.ru

Европий является ценным и востребованным продуктом в ядерной энергетике, медицине, при изготовлении лазерных материалов и люминофоров. Его источником могут быть отходы люминофоров, накопленные в России в значительных количествах. Технология переработки сырья (таблица 1) разработана нами в рамках соглашения с Минобрнауки РФ №14.579.21.0049 от 26.08.2014г., имеющего уникальный идентификатор RFMEFI57914X0049.

Таблица 1. Средний состав отходов люминофоров (%).

Элемент	Zn	S	Y	Fe	Eu	P	Si	Al	Cd	Mg	Ca	Cr
Массовая доля эл-та	43-50,1	17,3-22,9	13,8-14	0,6-1,3	0,5-0,8	0,4	0,3	0,3-0,8	0,4-2,6	0,1-0,3	0,1-0,7	0,2

В настоящей работе исследована и представлена одна из стадий многоступенчатой технологии переработки отходов люминофоров - экстракционное выделение европия из редкоземельного концентрата. Классическая схема отделения европия от сопутствующих редкоземельных элементов подразумевает его восстановление и осаждение, что является трудоемкой, многостадийной операцией с относительно невысоким извлечением. Экстракционный процесс позволяет при высоком извлечении целевого продукта автоматизировать, ускорить и упростить технологию. В качестве экстрагентов опробованы карбоновые кислоты, поскольку исходный концентрат получен в хлоридной форме (таблица 2).

Таблица 2. Состав иттрий-европиевого концентрата, в пересчете на оксиды металлов.

Элемент	Y	Eu	Al	Fe	Zn	K	Na	Ca
Массовая доля	80,89	4,24	0,35	0,24	6,38	4,31	2,22	1,28

Предварительные исследования разделения иттрия и европия проведены на модельных растворах, содержащих, % (масс.): Y — 94-98, Eu — 2-6, ∑РЗЭ – 143,2-157,6 г/л. Изучены условия экстракции для экстрагентов: Версатик-911, каприловая кислота, олеиновая кислота. Выбран наиболее эффективный для данной задачи - олеиновая кислота. Экстрагент нетоксичен, не является легко-воспламеняющейся жидкостью, дешев, производится в России. Полученные на нем результаты проверены на технологических растворах, содержащих примеси цинка, железа, кальция, натрия. Определены условия процесса, при которых коэффициент разделения для пары европий-иттрий выше 4, емкость экстрагента достигает 26 г/л, что является достаточно высокими показателями в технологии РЗЭ. Смоделирован экстракционный каскад, позволяющий получить европий чистотой выше 99,5%.

Получение стекол системы $TeO_2 - WO_3 - La_2O_3$ из неорганических кислот и солей и исследование их свойств

Гаврин С.А.[1], Сибиркин А.А.[1], Плехович А.Д.[2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*
[2]*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН, Нижний Новгород*

Стекла системы $TeO_2 - WO_3 - La_2O_3$ являются перспективными материалами для волоконной и нелинейной оптики. Одним из методов получения лантансодержащих теллуритно-вольфраматных стекол является плавление смеси неорганических кислот и солей, которые, находясь в индивидуальном состоянии, разлагаются с образованием в конечном счете бинарных оксидов элементов – макрокомпонентов стекла.

Цель работы состояла в получении образцов стекол этой системы, исследовании природы кристаллических фаз, сопровождающих превращение смеси исходных компонентов в стеклообразующий расплав, исследовании термических и оптических свойств полученных стекол.

Смесь количеств ортотеллуровой кислоты, паравольфрамата аммония и гексагидрата нитрата лантана, заданных составом стекла, гомогенизировалась несколькими каплями воды и нагревалась на воздухе. Плавление шихты производили при температурах 700 − 800 °С в зависимости от состава стекла.

Методом рентгенофазового анализа установлена природа кристаллических фаз, сформировавшихся в ходе термической обработки шихты. При температурах выше 450 °С из образцов шихты, содержащих соединения лантана в количестве, не превышающем 10 % (мол.) $LaO_{1.5}$, происходит кристаллизация диоксида теллура в форме парателлурита. При увеличении содержания лантана до 13 % (мол.) $LaO_{1.5}$ дополнительно к парателлуриту кристаллизуются сложные оксиды La_2WO_6 и La_6WO_{12}. При повышении содержания соединений лантана в образце до 20 %(мол.) $LaO_{1.5}$ образуется сложный оксид $La_2Te_6WO_{18}$.

Методом ДТА показано, что температура стеклования образцов определяется их составом. Увеличение содержания WO_3 на 1 % приводит к повышению температуры стеклования примерно на 3 °С, тогда как повышение содержания $LaO_{1.5}$ на 1 % увеличивает температуру стеклования примерно на 4 °С.

Область пропускания стекол изучаемой системы заключена в интервале длин волн от 0.44 мкм до 5.6 мкм и слабо зависит от состава стекла.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14−03−00752).

Сравнительная характеристика кремния и германия и их соединений

Глявина А.М.[1], Трошин О.Ю.[2]
[1]*Школа юного исследователя Института прикладной физики РАН, Нижний Новгород*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*
E-mail: annaglyavina@gmail.com

Соединения кремния – кварц и силикаты, являются самыми распространенными веществами в природе, что обуславливает широкое применение кремния и его соединений в различных областях: металлургии (сплавы с металлами), фотонике (солнечные батареи) и полупроводниковой технике (транзисторы, термисторы, тиристоры и т.д.). Минералы кремния (глина, полевые шпаты, слюда, тальк и т. д.) являются незаменимыми в стекольной, цементной, керамической, электротехнической и многих других отраслях промышленности. В отличие от кремния, германий является очень редким и рассеянным (очень мало минералов, где он «сконцентрирован» природой) и широкого применения не находит.

Кремний и германий с низким содержанием примесей являются основными материалами для изготовления полупроводниковых устройств (из них около 90 % – кремниевые). Также кремний и германий прозрачны для ИК-излучения и применяются в тепловизионной технике.

Особый интерес для фундаментальной и прикладной науки представляют индивидуальныеизотопы кремния и германия как новые материалы для создания квантового компьютера и физически обоснованного эталона килограмма, детекторов излучения, уточнения числа Авогадро и ряда других областей.

Целью работы является изучение свойств простых веществ кремния (Si) и германия (Ge) и ряда соединений этих химических элементов.

Проведены опыты по получению простых веществ кремния и германия, оксидов, кислород- и фторсодержащих кислот кремния и германия и их солей. В ходе выполнения опытной работы получены простые вещества кремний и германий в виде пленок по реакции термического разложения гидридов кремния (SiH_4) и германия (GeH_4); для GeH_4 наблюдали цепной характер разложения в объёме. Аморфный кремний получен из диоксида кремния магнийтермическим способом, в качестве побочного продукта образуется силицид магния.

Проведены реакции гидролиза хлоридов кремния и германия. Растворением оксидов кремния и германия в плавиковой кислоте получены растворы H_2SiF_6 и H_2GeF_6, из которых действием хлорида бария получены осадки $BaSiF_6$ и $BaGeF_6$ с количественным выходом.

Данные соединения являются удобными для получения и применения фторидов кремния и германия in situ; также перспективным представляется разработка методики твердофазного синтеза летучих гидридов кремния и германия по реакции указанных фторсиликатов с гидрирующими агентами.

Системы на основе $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ с Ni, Cu, MgO со структурой граната. Синтез. Свойства. Получение керамики

Головкина Л.С., Болдин М.С., Сахаров Н.В., Белкин О.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: golovkina_lyudmila@mail.ru

Перспективной концепцией обращения с долгоживущими компонентами РАО, в первую очередь, минор-актинидами (МА): изотопами америция, кюрия и нептуния, является трансмутация. Выбор инертных матриц с МА-топливом (ИТМ) обусловлен их теплопроводностью, температурой плавления, совместимостью с реакторным теплоносителем и радиационной стойкостью. Кроме того, немаловажен способ их получения: снижение температуры (для уменьшения летучести МА) и времени выдержки. Потенциальными ИТМ являются CeO_2, PuO_2, $LnPO_4$, $Y_3Al_5O_{12}$ и др. Одним из основных недостатков подобных материалов является их низкая теплопроводность. Решением данной проблемы может стать ввод дополнительных компонентов, например, металлов.

Объектом настоящего исследования является система $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ – Ni, Cu, MgO (0, 5, 10, 20 масс.%). Методы исследования включают: РФА (Shimadzu LabX XRD-6000), ДСК (Setaram LABSYS DSC 1600), АСМ (Solvet Pro 47 H, оснащенный оптическим видеомикроскопом Optem), РЭМ (JEOL JSM-6495 с рентгеновским микроанализатором Oxford Instruments INCA-350). Порошок оксида $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$, полученный методом соосаждения, помещали в растворы соли никеля, магния и меди. Полученную суспензию высушивали до полного удаления воды и нагревали на воздухе (в случае с MgO) и в H_2-атмосфере (в случае с Cu и Ni). Керамику на основе данных соединений получали методом Spark Plasma Sintering на установке Dr. Sinter Model-625 (T = 1400 ^oC, время спекания не превышало 10 мин). В ходе исследования изучили микроструктуру керамик, их механические и теплофизические свойства.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (Соглашение 11.1036.2014/К от 11.08.2014 г. на выполнение НИР в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ).

Синтез полибромидных комплексов Bi(III) и характеристика их строения и свойств

Горох И.Д.
Новосибирский государственный университет, Новосибирск
E-mail: igpea95@gmail.com

На протяжении последних лет координационные соединения, содержащие полигалогенидные лиганды, привлекают все больший интерес исследователей. Однако, несмотря на разнообразие соединений, включающих в себя полииодидные фрагменты, число полибромидов крайне ограничено. На сегодняшний день известно несколько примеров полибромидных комплексов Cu, Au, Pt, Sb и W. В данной работе нами была получена серия полибромидных комплексов Bi(III), охарактеризованных методом РСА.

В процессе синтеза полибромидных комплексов Bi(III), содержащих различные органические азотосодержащие катионы, образуются одно- и двухмерные структуры координационных полимеров. Соединения принадлежат к различным структурным типам: $(cation)_3\{[Bi_2Br_9](Br_2)\}$ (cation = PyH (**1**), 4-MePyH (**2**), N-MePy (**3**), тип I); $(N\text{-}EtPy)_3\{[Bi_2Br_9](Br_2)_2\}$ (**4**, тип II); $(H_2bpe)\{[BiBr_5](Br_2)\}$ (**5**, тип III. Все комплексы проявляют высокую термическую стабильность: высвобождение Br_2 из структуры происходит при температуре выше 150°C. Для **1** изучена активность в реакции бромирования органических субстратов; показано, что реакции протекают с высокой региоселективностью.

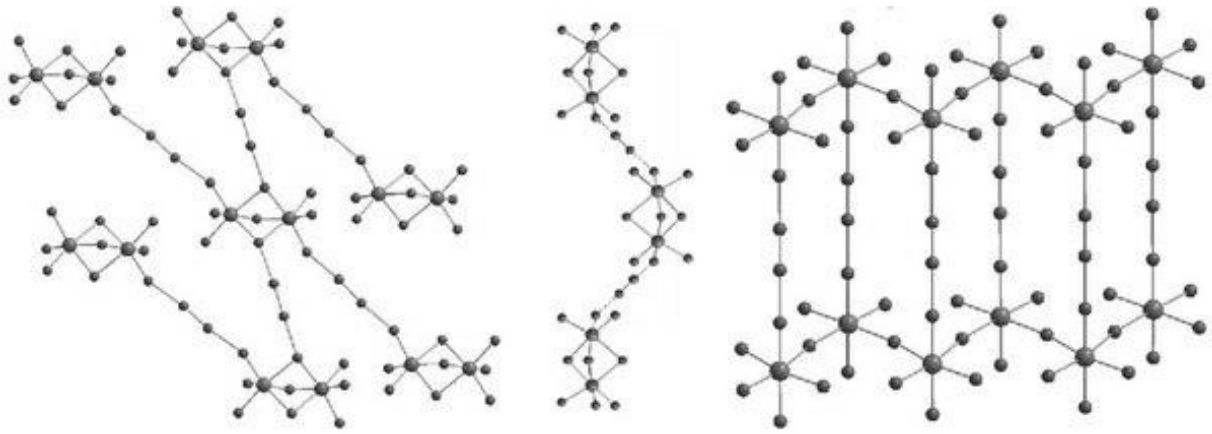


Рис. 1. Типы структур полибромидных комплексов Bi(III): I (в центре), II (слева), III (справа).

Список литературы

1. S.A. Adonin, et al. Trapping molecular bromine: a one-dimensional bromobismuthate complex with Br_2 as linker // Dalton Trans. 2016, accepted manuscript.

Высоко- и низкотемпературные рентгеновские исследования алюмошпинелей системы $CoAl_2O_4$ – $NiAl_2O_4$

Демидов Д.Н., Князев А.В., Князева С.С.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: iq-aloe@mail.ru

Шпинели – группа двойных оксидов с общей кристаллохимической формулой $A^{[4]}B_2^{[6]}O_4^{[4]}$, к которым относятся многие природные минералы, включая важные руды переходных металлов, ряд наиболее значимых магнитных и огнеупорных материалов, полупроводники, пигменты. На многих шпинелях наблюдается сложное явление распределения катионов между двумя кристаллографическими позициями, которое имеет важное значение для их физико-химических свойств. Расположение катионов характеризуется степенью инверсии γ – долей тетраэдрических позиций, занятых ионами B. Распределение катионов в произвольной шпинели является промежуточным между двумя крайними вариантами – нормальным (γ=0) и обращенным (γ=1).

Особый интерес представляет изучение твердых растворов со структурой шпинели, где крайние члены принадлежат разным типам. Таковы исследуемые в данной работе соединения системы $CoAl_2O_4$ – $NiAl_2O_4$, в которой $CoAl_2O_4$ (Тенарова синь) – почти нормальная, а $NiAl_2O_4$ – сильно инверсная шпинель.

Образцы соединений состава $Co_xNi_{1-x}Al_2O_4$ (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) получили с помощью твердофазных реакций при температуре 1200°C. Структуры всех полученных соединений были уточнены методом Ритвельда.

В приближении постоянства ионных радиусов (модель твердых сфер) по экспериментальным значениям u (относительной координате O) вычислили γ. Данный способ нахождения степени инверсии представляется более точным, чем прямое определение по методу Ритвельда. Полученная зависимость γ от x близка к линейной, то есть соответствует закону Вегарда. Это позволяет оценить значение степени инверсии при произвольном составе.

Также были определены экспериментальные зависимости межатомных расстояний катион-кислород от состава шпинели. Проведены теоретическое обоснование полученных зависимостей на качественном уровне и количественный расчет в соответствии с законом Вегарда и моделью твердых сфер. Хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных значений подтверждает допустимость используемых приближений.

Методом высокотемпературной рентгенографии определены температурные зависимости параметров элементарной ячейки и коэффициенты теплового расширения для всех синтезированных соединений в температурном интервале 298-1173K.

Также методом Ритвельда была исследована структура $Co_{0.5}Ni_{0.5}Al_2O_4$ при температурах -100°C, 0°C, 100°C, 200°C. Во всем исследованном интервале температур мы получили постоянные значения u и γ, что свидетельствует о низкой скорости реакций катионного обмена при температурах ниже 200°C.

Новый подход к синтезу сульфат-фосфатов со структурой NZP

Дмитриенко А.С.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
Email: Admitriyenko@outlook.com

Перспективность использования фосфатов − структурных аналогов минерала коснарита $KZr_2(PO_4)_3$, изоструктурного с большим классом твердых ионных проводников NASICON и $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP) – содержащих дополнительные тетраэдрические анионы TO_4 (T = Mo, As, V, Si, B), связана с новыми или улучшенными свойствами по сравнению с моноанионными фосфатами.

Направленное сочетание в составе NZP-соединения разных тетраэдрических анионов, из которых один фосфор, а другой более мелкий – сера, приведет к уменьшению размеров каркаса и его полостей, позволит вместо крупных катионов в полостях NZP-структуры использовать более дешевые катионы меньшего размера (K, Pb) для получения сульфат-фосфатов с регулируемым, в том числе практически нулевым расширением.

Из литературных данных известно, что температуры синтеза фосфатов весьма высоки (>800ºC), в то время как практически все сульфаты являются термически неустойчивыми (>750ºC). Таким образом, значительная разность в температурах и термической устойчивости приводят к сложностям получения смешанных сульфат-фосфатов традиционными методами. Главная проблема заключается в частичной потере серы в процессе синтеза (в виде SO_3), что приводит к дальнейшему нарушению стехиометрии образца и, в конечном счете, не позволяет получить желаемый сульфат-фосфат.

Нами предложен новый метод, позволяющий предотвратить потерю серы в процессе синтеза. Он заключается в связывании серы в промежуточный прекурсор с высокой температурой разложения. В этом случае температура синтеза может быть повышена и сульфат-фосфат удается получить.

Цель данной работы – продемонстрировать действенность метода на примере образования сульфат-фосфата $Pb_{2/3}FeZr(PO_4)_{7/3}(SO_4)_{2/3}$. Состав данного соединения был выбран таким образом, чтобы соблюдалось стехиометрическое соотношение между катионом Pb^{2+} и анионом SO_4^{2-} 1:1. Это позволяет обеспечить образование устойчивого прекурсора $PbSO_4$ (устойчив до 1170ºC), предотвращающего потерю серы в процессе термообработки. Синтез был проведен при температуре 750 ºC.

Полученный сульфат-фосфат $Pb_{2/3}FeZr(PO_4)_{7/3}(SO_4)_{2/3}$ охарактеризован методами рентгенофазового анализа (рентгеновский порошковый диффрактометр Shimadzu LabX XRD-6000) и микрозондового анализа (сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-7600F с термополевой пушкой, оснащенный системой рентгеноспектрального анализа EDX – энергодисперсионный спектрометр OXFORD X-Max 80 (Premium) с

полупроводниковым кремний-дрейфовым детектором с безазотным охлаждением).

На основании данных о тепловом расширении заключено, что $Pb_{2/3}FeZr(PO_4)_{7/3}(SO_4)_{2/3}$ относится к малорасширяющимся соединениям ($\alpha_a = 0.96\cdot10^{-6}$, $\alpha_c = 3.24\cdot10^{-6}$, $\alpha_{av} = 1.76\cdot10^{-6}$ ºC^{-1}, −150÷200 ºC).

In situ легированные мышьяком эпитаксиальные слои CdTe

Евстигнеев В.С.[1,2], Моисеев А.Н.[1,2], Чилясов А.В.[1], Степанов Б.С.[1]
[1]*ФГБУН ИХВВ им. Г. Г. Девятых РАН, г. Нижний Новгород*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород*

Необходимым условием изготовления высококачественных устройств на основе слоев CdTe является возможность контролируемого введения в них акцепторных и донорных примесей. В последнее время внимание уделяется примесям, которые обуславливают проводимость p-типа, в частности мышьяку. Обычно в качестве источников примеси мышьяка применяют арсин и триэтиларсин [1,2].

В нашей работе в качестве альтернативного источника использовался трис-диметиламиноарсин (ТДМАА), обладающий более низкими значениями температуры разложения и давления насыщенного пара.

Целью работы являлось исследование влияния различных факторов (давления ТДМАА, соотношения реагентов, кристаллографической ориентации слоев) на эффективность вхождения и активации примеси мышьяка в ЭС CdTe в MOCVD-процессе.

Нелегированные и легированные слои CdTe выращивали из паров диметилкадмия (ДМК) и диэтилтеллура (ДЭТ) в потоке водорода при давлении 0,2 атм и температуре пьедестала 350 ºC [3] на подложках полуизолирующего арсенида галлия.

Профили концентрации примеси в слоях исследовали методом вторичной ионной масс-спектрометрии на приборе TOF.SIMS 5.

Показано, что содержание As в ЭС CdTe различной кристаллографической ориентации увеличивается в ряду (111)B –(211)B – (100) – (310) – (211)A.

Обнаружено, что при уменьшении соотношения ДЭТ/ДМК с 2 до 0,7 концентрация мышьяка в ЭС CdTe увеличивается примерно в 3 раза.

После осаждения слои легированного мышьяком CdTe обладают как n-, так и p-типом проводимости, в зависимости от кристаллографической ориентации. Концентрация дырок в осажденных слоях не превышала $(1\text{-}2)\cdot10^{16}$ см$^{-3}$, что составляло около процента от введенного количества мышьяка. Для активации мышьяка были проведены серии отжигов в атмосфере высокочистого аргона и водорода. Установлено, что максимальная

концентрация акцепторов наблюдается при температуре отжига 300°С в атмосфере аргона.

Список литературы

[1] Ekawa M., Xasuda K., Okada M., Ferind T. // J. Appl. Phis. Lett. 1992. V. 71. P. 2669-2674.
[2] Ekawa M., Xasuda K., Okada M., Ferind T. // J. Cryst. Growth. 1992. V. 117. P. 254-258.
[3] Моисеев А. Н., Чилясов А. В., Степанов Б. С., Савлинов К. Е., Котков А. П., Гришнова Н. Д. // Успехи прикладной физики. 2013. Т. 1. С. 209-215.

Применение гидротермального подхода для синтеза функциональных минералоподобных соединений оксидного и солевого характера. Изучение особенностей синтеза и свойств полученных веществ на примере силикатов, фосфатов и вольфраматов

Захарова А.А.[1], Михайлов Д.А.[1], Сахаров Н.В.[2]
[1] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*
[2] *Научно-Исследовательский Физико-Технический Институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*
Email: annazahar17@mail.ru

Одним из наиболее перспективных подходов обращения с токсичными отходами ЯТЦ является включение их в экологически устойчивые моно- или полифазные матрицы. Особое место среди них занимают минералоподобные керамические материалы на основе силикатов, фосфатов, вольфраматов [1].

Подобные вещества получают по классической золь-гель технологии и соосаждением, твердофазным способом. Данные методы синтеза имеют ряд существенных недостатков. Ввиду минералоподобной природы веществ возможно использование гидротермального подхода, моделирующего физико-химические процессы образования минералов в земных недрах. Данный метод позволяет управлять морфологией продукта за счет варьирования параметров проведения процесса и прост в реализации.

В данной работе рассматриваются вопросы кристаллохимического моделирования [2], получения гидротермальным методом синтеза следующих веществ: сложных оксидов $CsAlSi_2O_6$, $Cs[MgAl_{0.5}P_{1.5}O_6]$, солевых соединений $KSr[MgZr(PO_4)_3]$, $Sr_{0.5}[Zr_2(PO_4)_3]$, $Cs_2[Mg_2(WO_4)_3]$.

Полученные порошковые образцы анализировались методом рентгенофазового анализа (LabX XRD 6000, Shimadzu), проводилось определение размера частиц методом сканирующей электронной микроскопии (РЭМ JSM-6495 с рентгеновским микроанализатором INCA 350, Jeol Ltd.).

В результате проведённого исследования были получены монофазные образцы веществ указанного состава. Параметры синтеза представляются более выгодными

по температуре и продолжительности в сравнении с классическими методиками. Определены зависимости микроструктуры полученных порошков от условий синтеза.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (Соглашение 11.1036.2014/К от 11.08.2014 г. на выполнение НИР в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ).

Список литературы

[1] Т.5.: Изоляция отработавших ядерных материалов: геолого-геохимические основы/ Лаверов Н.П. и др. – М.:ИГЕМ РАН; ИФЗ РАН, 2008. – 280 с.: ил.

[2] Волков Ю.Ф. Систематика и кристаллохимические аспекты неорганических соединений с одноядерными тетраэдрическими оксоанионами / Ю.Ф. Волков, А.И. Орлова. - Димитровград: ФГУП «ГНЦ РФ НИИАР», 2004. – 286 с.

О продуктах взаимодействия в системе $MnSO_4$-$ZnSO_4$-$K_4P_2O_7$-H_2O

Зленко Д.А., Солод Н.В.

Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины, Киев, Украина

E-mail: Tkachova_Nadya@ukr.net

Дифосфаты марганца и цинка широко используют как основу для создания различных неорганических материалов: люминофоров, катализаторов, ингибиторов коррозии, смазочных материалов и т.п. Твердые растворы дифосфатов, одновременно содержащие марганец и цинк, могут иметь по сравнению с индивидуальными солями улучшенные физико-химические и эксплуатационные характеристики.

Целью данной работы является исследование состава и химической природы продуктов взаимодействия в системе $MnSO_4$-$ZnSO_4$-$K_4P_2O_7$-H_2O.

Твердый раствор гидратированных дифосфатов состава $Mn_{2-x}Zn_xP_2O_7{\cdot}5H_2O$ впервые синтезирован взаимодействием смеси водных растворов сульфатов марганца и цинка с раствором дифосфата калия. Определены конкретные условия их образования и показано, что наиболее значимыми параметрами синтеза являются: соотношение в составе исходных растворов $n = P_2O_7^{4-}/\sum Mn^{2+},Zn^{2+} = 0,2$; $K = Mn^{2+}/Zn^{2+}$ в области $0,05 \le K \le 19,00$; концентрация исходных растворов C = 0,1 моль/л; температура - комнатная; продолжительность взаимодействия - по достижению равновесия.

С использованием комплекса физико-химических методов исследования установлено, что дифосфаты $Mn_{2-x}Zn_xP_2O_7{\cdot}5H_2O$ образуют непрерывный твердый раствор замещения, области гомогенности (x) которого изменяются от 0 до 2.00.

Индицированием рентгенограмм дифосфатов твердого раствора установлено, что они кристаллизуются в орторомбической сингонии и являются структурными аналогами $Mn_2P_2O_7{\cdot}5H_2O$. Параметры и объем элементарной ячейки Mn_{2-}

$_xZn_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ ($0 < x < 2.00$) уменьшается по мере замещения Mn на Zn в соответствии со значениями эффективных ионных радиусов Mn^{2+} (0.097 нм) и Zn^{2+} (0.089 нм).

Установлено, что координационным полиэдром в кристаллической структуре дифосфатов является деформированный октаэдр, катион в котором находится в окружении 6 атомов кислорода, принадлежащих трем кристаллографически неидентичным видам молекул воды и PO_4 тетраэдрам дифосфатного аниона. Асимметричные молекулы воды принимают участие в реализации различных по прочности и направленности Н-связей. Одни ОН-группы принимают участие в образовании достаточно прочных Н-связей (32-36 кДж/моль), скорее всего, с дифосфатных анионом ($M^{2+} – OH_2....OP_2O_6^{4-}$). Другие ОН-группы связаны сравнительно слабыми Н-связями (9-22 кДж/моль) с ОН-группами других молекул воды ($M^{2+}–OH_2–OH_2$). Дифосфатный анион в структуре $Mn_{2-x}Zn_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ деформирован (угол мостиковой связи P - O - P меньше 180°).

Получение особо чистых нанопорошков оксида скандия Sc_2O_3 методом СВС для спекания оптической керамики и исследование их свойств

Клюсик О.Н. [1], Пермин Д.А.[1,2], Гаврищук Е.М.[1,2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*
[2]*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девятых РАН, Нижний Новгород*
E-mail: Oks.Kluysik@yandex.ru

Перспективным методом получения слабо агломерированных нанопорошков оксида скандия является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Поэтому цель работы заключалась в получении особо чистых нанопорошков Sc_2O_3 методом СВС, исследовании их свойств и возможности спекания на их основе оптической керамики.

Исследовано влияние вида прекурсора на морфологию и степень агломерации порошков. В качестве окислителя во всех случаях был использован нитрат скандия. В качестве горючего были выбраны уксусная кислота и ацетилацетон, а также глицин, как наиболее известный вид горючего.

Проведено исследование механизма химических превращений исходных соединений в соответствующий оксид и газообразные продукты, а также термохимических особенностей синтеза.

На дифрактограммах порошков оксида скандия Sc_2O_3, полученных с использованием всех трех прекурсоров, наблюдается полное соответствие положения пиков кубической фазе Sc_2O_3 (пространственная группа Ia3). Определенный методом БЭТ эквивалентный средний диаметр также отвечает требуемому размеру частиц (50-200 нм.) Согласно результатам электронно-

микроскопических исследований порошки представляют собой крупные, пористые агломераты. Степень агломерации, согласно методу статического светорассеяния, зависит от вида горючего. В результате получены слабо агломерированные порошки с использованием в качестве горючего глицина. Средний размер частиц порошка Sc_2O_3 составляет 0,552 мкм.

Важной характеристикой порошков является химическая чистота. Для дополнительной очистки исходных порошков оксида скандия была разработана двухстадийная методика дробного осаждения гидроксида и формиата скандия, примесный состав порошков исследован методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Показана высокая эффективность такого подхода, получены порошки Sc_2O_3 с суммарным содержанием примесей металлов менее 0,01%, масс.

Установлена возможность получения оптически прозрачной керамики оксида скандия с добавкой оксида иттрия на основе синтезированных порошков. Получены образцы керамики состава 20%Y:Sc_2O_3 со светопропусканием 80% в видимой области.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00595 А.

Исследование сложных оксидов со структурой шпинели

Князева С.С., Байдаков К.В., Шипилова А.С., Гусарова Е.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: bess1706@rambler.ru

Одним из перспективных классов неорганических материалов являются сложные оксиды со структурой минерала шпинели. В зависимости от состава шпинели могут обладать каталитическими, теплоизоляционными, люминесцентными, магнитными, электрическими и др. свойствами, а устойчивость к воздействию агрессивных сред свидетельствует о том, что они являются перспективными неорганическими материалами для новых технологий, таких как производство неорганических пигментов, рост кристаллов для ювелирной промышленности и получение МОХ-топлива.

С помощью реакций в твердой фазе синтезировано 31 соединение со структурой минерала шпинели.

Элементный и фазовый состав полученных соединений установлен методом рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа.

Методом полнопрофильного рентгеновского анализа изучена кристаллическая структура 5 соединений со структурой кубической и тетрагональной шпинели и выявлены особенности их строения. С помощью полученных структурных данных установлены кристаллохимические границы

существования на основе фактора толерантности, а также предложена феноменологическая иерархия шпинелей по симметрии структуры.

Методом ИК и КР спектроскопии исследованы 7 соединений со структурой шпинели, проведено отнесение полос колебаний и осуществлен сравнительный анализ полученных спектров с позиции теории групп. Для соединений $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$, $Co_{7/3}Sb_{2/3}O_4$, $LiMn_2O_4$ проведены низкотемпературные спектроскопические исследования с целью установления природы фазовых переходов. Показано, что в соединении $Co_{7/3}Sb_{2/3}O_4$ ниже 70K наблюдаются значительные отклонения в поведении фононов вследствие спин-фононной связи.

Впервые определены коэффициенты теплового расширения 14 соединений со структурой шпинели. Выявлены критерии, предопределяющие величины тепловых деформаций соединений с данным структурным типом. Показано, что в псевдокубических шпинелях термические деформации направлены на нивелирование искажений в структуре.

Методом адиабатической вакуумной калориметрии впервые для трех соединений со структурой шпинели состава $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$, $Co_{7/3}Sb_{2/3}O_4$, $LiMn_2O_4$ была измерена зависимость теплоемкости от температуры в интервале 6-350K. Вычислены стандартные термодинамические функции. Определены термодинамические функции фазовых переходов при низких температурах и выявлена их природа. Рассчитаны термодинамические функции реакций синтеза из оксидов и показано, что он является экзотермическим процессом, при этом энтропии реакций крайне незначительные величины.

Исследован катионный изовалентный изоморфизм для системы твердых растворов замещения $CoAl_2O_4$ – $NiAl_2O_4$.

Оптическое поглощение атомами Mo^{+5} в теллуритно-молибдатных стеклах

Козина А.А., Сибиркин А.А., Федотова И.Г., Карзанов В.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: anastasya.cozina2011@yandex.ru

Совместное плавление оксидов теллура(IV) и молибдена(VI) приводит к получению теллуритно-молибдатных стекол, обладающих низкой прозрачностью в видимой и ближней ИК областях спектра. Это обусловлено частичным восстановлением атомов молибдена(VI) в состояние окисления Mo^{+5}. Это приводит к появлению в спектре поглощения полос с максимумами при длинах волн 620, 700, 930 и 990 нм, накладывающихся друг на друга [1, 2].

Целью работы является установление связи между интегральными интенсивностями этих полос и содержанием атомов молибдена(V) в стекле. Это

позволит определять концентрацию таких атомов в стеклах изучаемой системы из спектров поглощения.

Исследуемые стекла получали совместным плавлением бинарных оксидов элементов при температуре 650 – 800 °С в зависимости от состава стекла. Стеклообразующий расплав выливали в форму и отжигали при температуре 320 – 350 °С. Из полученных образцов стекол изготавливали плоскопараллельные пластины различной толщины.

Абсолютное содержание атомов молибдена(V) определяли интегрированием соответствующего сигнала спектра ЭПР. Образец сравнения содержал известное количество атомов Mn^{+2}. Спектры пропускания регистрировались спектрометром Shimadzu UV–3600 в интервале длин волн 450 − 3200 нм с шагом сканирования 2 нм.

Из полученных спектров извлекались составляющие полосы, максимумы поглощения которых перечислены выше. Методом наименьших квадратов найдены удельные интегральные интенсивности этих полос.

Эти значения могут быть использованы для определения содержания атомов Mo^{+5} в двойных и многокомпонентных теллуритно-молибдатных стеклах.

Список литературы

[1] Sreedhar, B. Preparation and characterization of lithium fluorophosphate glasses doped with MoO_3 / B.Sreedhar, M.Sairam, D.K.Chattopadhyay, K.Kojima // Materials Chemistry and Physics. – 2005. – V. 92. – P. 492 – 498.

[2] Rajan, Jose. Optical properties of MoO_3 containing tellurite glasses / Rajan Jose, Yusuke Arai, Yasutake Ohishi // Applied Physics Letters. – 2008. – V. 93. – P 161901.

Физико-химические свойства некоторых торийсодержащих силикатов, фосфатов и ниобатов

Комшина М.Е., Савушкин И.А., Алахмад А.

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

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование сложных неорганических соединений, образующихся в системе $M^kO_{k/2}$–$A^zO_{z/2}$–ThO_2 (M^k – одно- и двухвалентные элементы; A^z – Si, P, Nb). Проведена кристаллохимическая систематика и определены кристаллохимические границы существования 28 сложных кислородных соединений тория с общими формулами α– и β–$ThSiO_4$, MM'$CaTh(Si_8O_{20})$ (M – □, Li, Na, K, Rb, Cs; M' – Na, Ca, Sr), $Ca_6Th_4(SiO_4)_6O_2$, $M^kTh_{3-k}(PO_4)_{4-k}$ (C2/*c* M^I – Li, Na, Ag, K, Rb, Tl, Cs, $P2_1/n$ M^{II} – Cd, Ca, Sr, Pb), $CaLn^{III}Th(PO_4)_3$ (Ln^{III} – Pr, Nd, Sm, Eu), $MTh(NbO_4)_2$ (Ca, Sr, Cd).

Изучена кристаллическая структура и выявлены некоторые кристаллохимические закономерности наиболее типичных соединений методом

полнопрофильного рентгеновского анализа, методом ИК-спектроскопии изучен функциональный состав. Для атомов тория в силикатах, фосфатах и ниобатах наиболее характерны КЧ 8 и 9, которые реализуются в структурных типах таких минералов как эканит, туркестанит, монацит, циркон, чералит, шеелит, фергюсонит и др.

Методами термического анализа и высокотемпературной рентгенографии изучены процессы термораспада и фазовые переходы. Термический анализ соединений $M^kTh_{3-k}(PO_4)_{4-k}$ показал, что они устойчивы до 1723 К, исключением является $CsTh_2(PO_4)_3$, на термограмме которого наблюдается эндотермический эффект при 1588 К. Это соединение необратимо распадается без плавления. Исследование термической устойчивости $MM'CaTh(Si_8O_{20})$ показало, что эканит $Ca_2Th(Si_8O_{20})$ устойчив до 1723 К, в то время как соединения группы туркестанита инконгруентно плавятся в температурном интервале 1437 - 1524 К. Схема реакции представлена следующим образом:

$$MNaCaTh(Si_8O_{20})\ (кр) \rightarrow ThSiO_4\ (кр,\ хуттонит) + SiO_2\ (кр) +$$
$$+\ 0.5M_2O{\cdot}0.5Na_2O{\cdot}CaO{\cdot}6SiO_2\ (расплав\ стекла).$$

В случае ниобатов тория энтальпия фазового перехода фергюсонит-шеелит близка к нулю из-за незначительных изменений структуры, то вследствие этого теплового эффекта не наблюдается и изучение данного типа переходов практически невозможно без высокотемпературной рентгенографии, с помощью которой были определены параметры элементарных ячеек и коэффициенты теплового расширения всех полученных соединений. Методом адиабатической реакционной калориметрии определены стандартные энтальпии образования, а так же температурные зависимости теплоемкостей для $KTh_2(PO_4)_3$ и $KNaCaTh(Si_8O_{20})$.

Висмут-содержащие апатиты – новый подкласс биоактивных материалов

Коршак К.С., Буланов Е.Н., Корокин В.Ж.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: ksy5974@yandex.ru

В настоящее время одной из наиболее актуальных задач неорганического синтеза является получение веществ для создания биоматериалов. Одним из наиболее интересных с данной точки зрения классов неорганических соединений являются апатиты – аналоги природного минерала состава $Ca_5(PO_4)_3(OH, F, Cl)$. Они обладают высокой биосовместимостью благодаря химической и структурной аналогичности костной ткани. Однако данные качества материала могут быть значительно улучшены повышением антибактериальных свойств апатитов.

В связи с вышесказанным, новым направлением в изучении апатитов в последние годы стало получение висмут-содержащих апатитов. Соединения

висмута известны своей антибактериальной активностью уже более 200 лет. С учетом того, что структура апатитов толерантна к внедрению достаточно больших количеств ионов различной степени окисления (например, Na^{+}, Cd^{2+}, La^{3+}, Th^{4+}), была поставлена цель синтеза кальций-фосфатных апатитов с висмутом.

Одним из таких индивидуальных веществ является $BiCa_4(PO_4)_3O$. Для его получения использовался метод высокотемпературной твердофазной реакции согласно следующей схеме:

$$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 4 \cdot Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 3 \cdot NH_4H_2PO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow \mathbf{BiCa_4(PO_4)_3O} + 25.5 \cdot H_2O + 3 \cdot NH_3 + 11 \cdot NO_2 + 2.75 \cdot O_2$$

Нагрев: 300°C – 6 часов; 700°C – 12 часов; 950°C – 24 часа; 1050°C – 24 часа

Фазовый состав полученного вещества был подтвержден с помощью метода порошковой рентгенографии с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD 6000.

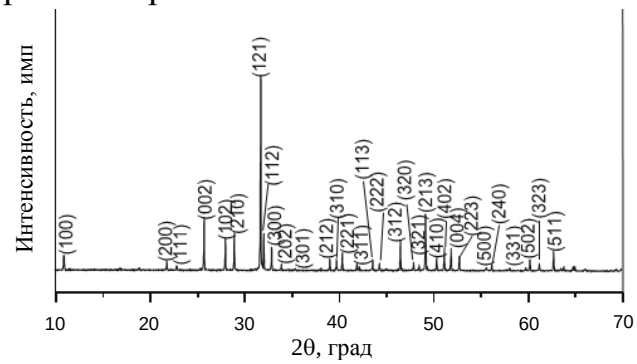


Рис. 1. Порошковая рентгенограмма $BiCa_4(PO_4)_3O$.

Дальнейшие исследования будут направлены на дальнейшее улучшение антибактериальных, а также механических свойств апатита путем внедрения *d*-элементов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-60172 мол_а_дк.

Очистка расплава LiCl–KCl от цезия при помощи ферроцианидов с последующей трансформацией их в керамику со структурой поллуцита

Трошин А.Н.[1], Кошкин В.А.[2], Боряков А.В.[1], Болдин М.С.[1], Белкин О.Н.
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*
[2]*Нижегородский радиотехнический колледж, Нижний Новгород*
E-mail: vietkong1968@mail.ru

Разрабатываемые в настоящее время реакторы нового поколения, на быстрых нейтронах, предполагают использование при переработке ОЯТ неводных систем, а именно расплавов хлоридов щелочных металлов.

Процессы регенерации топливных нуклидов (пироэлектрохимические, осуществляемые в расплавах щелочных хлоридов) формируют своеобразный тип отходов, содержащих, наряду с Rb и Cs, катионы Li и K. При разработке

методов обращения с ВАО технологии пироэлектрохимической переработки отработавшего топлива в расплавах щелочных хлоридов материалы, используемые на стадии регенерации этих расплавов, должны быть устойчивыми к этим расплавам и обладать малой растворимостью в них.

В данной работе исследован способ очистки расплава LiCl–KCl от цезия при помощи процессов с участием ферроцианидов. Исследована кинетика извлечения цезия при T = 450 и 500 °C. Достигаемая степень очистки расплава составляла не менее 80 %.

На следующем этапе изучены химические процессы переведения полученного осадка в устойчивую форму для изоляции от биосферы. Был использован минералоподобный материал со структурой поллуцита $Cs[Mg(Al,Fe)_{0.5}P_{1.5}O_6]$. Полученный фосфорсодержащий продукт содержал до 42 масс. % Cs и образовывался при более низкой температуре, чем кремнийсодержащий аналог $CsAlSi_2O_6$. Определены оптимальные условия осуществления такой операции и изучены свойства образующегося порошка продукта, такие как поведение при нагревании, в т.ч. тепловое расширение, методами дифференциального термического анализа и высокотемпературной рентгенографии.

На основе полученных порошков приготовили керамику методом высокоскоростного электроимпульсного спекания (Spark Plasma Sintering). Данный метод позволяет получать материалы с высокой относительной плотностью за малые промежутки времени, что является крайне важным при работе с ВАО. Относительные плотности приготовленной керамики достигали значений до 99 %. Продолжительность спекания не превышала 10 мин. Были изучены свойства керамики: микротвердость, трещиностойкость, радиационная и гидролитическая устойчивости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Соглашение 11.1036.2014/К от 11.08.2014 г. на выполнение НИР в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ).

Новые морденитсодержащие катализаторы для реакций кислотно-основного типа

Куватова Р.З., Моисеев А.А., Травкина О.С.
Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа

Создание и внедрение высокоселективных катализаторов для синтеза промышленно значимых продуктов, позволяющих минимизировать выход побочных соединений и отходы, замена таких катализаторов, как серная кислота, хлорид алюминия на более эффективные катализаторы являются приоритетными направлениями развития катализа в России. Широкие возможности для осуществления разнообразных химических превращений

органических соединений и их смесей предоставляют каталитические системы на основе цеолитов. В пористой кристаллической структуре различных катион-декатионированных форм цеолита морденит присутствуют сильные кислотные центры, которые проявляют каталитическую активность в реакциях кислотно-основного типа, например, в гидрогенизации, гидрокрекинге н-гептана; изомеризации алкилароматических углеводородов; крекинге углеводородов, диспропорционировании алкилароматических углеводородов.

Цель исследований заключалась в создании на основе гранулированного морденита высокой степени кристалличности и требуемой пористой структурой новых каталитических систем для реакций кислотно-основного типа.

В результате проведенных исследований разработан способ синтеза гранулированного морденита без связующих веществ в Na-форме (NaMOR-БС) высокой степени кристалличности и пористой структурой, состоящей не только из микро-, но и мезо-, а также макропор.

Цеолиты проявляют каталитическую активность лишь в различных катион-декатионированных формах, поэтому нами была получена Н-форма исследуемых образцов (MOR-БС) путем замены катионов Na^{+} на катионы NH^{4+} из водных растворов солей аммония и последующей термообработки.

Модифицирование адсорбционных и каталитических свойств цеолита MOR-БС было проведено за счет частичного деалюминирования кристаллической решетки цеолита водными растворами лимонной кислоты различной концентрации и парами воды при повышенной температуре.

Установлено, что максимальное деалюминирование наблюдается при обработке 0,9н раствором лимонной кислоты при 80 - 90°С в течение 1часа, при этом степень деалюминирования составляет 27,0%.

Анализ образцов методом ЯМР-спектроскопии показал, что в спектре цеолита MOR-БС присутствует только один сигнал в области от 50 до 80 м.д., характерный для алюминия в тетраэдрическом окружении по кислороду. На спектре этого образца после термопаровой обработки появляется сигнал в области от -30 до 15 м.д., характерный для октаэдрического окружения алюминия атомами кислорода. Появление этого сигнала обусловлено частичным деалюминированием кристаллической решетки в результате термопаровой обработки. Степень кристалличности цеолита MOR-БС при последовательной обработке в среде водяного пара и в водном растворе лимонной кислоты не изменяется. Модуль кристаллической решетки цеолита увеличивается с 9,0 до 17,0. Кроме того, с увеличением модуля наблюдается незначительное снижение концентрации сильных кислотных центров.

Таким образом, в результате проведенных исследований впервые показано, что деалюминирование кислотной формы морденита, гранулы которого являются едиными сростками кристаллов, является эффективным способом модифицирования его физико-химических свойств.

Новая химически устойчивая форма для отверждения стронция

Кузнецова М.В.[1], Демарин В.Т.[2]
[1]*Лицей №87, Нижний Новгород*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*

Одним из перспективных направлений неорганической химии является разработка новых соединений и кристаллических материалов на их основе с различным целевым назначением, устойчивых в экстремальных условиях. Особое место среди них занимают фосфаты каркасного строения, характеризующиеся высокими показателями термической, радиационной и химической устойчивости. В научном плане фосфаты являются удобными объектами изучения взаимосвязи между составом, строением и свойствами.

Цель данной работы - изучение фазообразования и гидролитической стабильности сложного фосфата $SrZr_4(PO_4)_6$. Фосфат синтезирован твердофазным методом. Для синтеза использовали следующие реактивы: $Sr(NO_3)_2$, ZrO_2, $NH_4H_2PO_4$. Реакционную смесь подвергали термообработке в условиях свободного доступа воздуха при 350, 600, 800, 1000 и 1100^{0}C в течение 24 часов на каждой стадии. Поэтапный нагрев чередовали с диспергированием образца после каждой стадии. Состав реакционной смеси после каждой температуры отжига определяли с помощью метода рентгенографии (Shimadzu XRD-6000).

Синтезированный образец представлял собой белый кристаллический порошок. Согласно результатам рентгенографического анализа, он представлял собой $SrZr_4(PO_4)_6$.

Для определения гидролитической устойчивости навеску полученного фосфата массой 0.5 г помещали в дистиллированную воду объемом 100 мл. Образец-имитатор отвержденных отходов подвергали длительному контакту (5,7,10,12 суток) с дистиллированной водой. Температура проведения испытаний составляла 25°C. В процессе эксперимента отбирали пробы раствора и определяли массу стронция, перешедшего в раствор за данный интервал времени. Из рис. видно, что содержание стронция в растворе через 5 суток практически не менялось с течением времени. Финальная масса стронция, вышедшего из образца в раствор за 12 сут, составила 0.2% от количества стронция в изученном образце. Полученные результаты свидетельствуют о высокой химической устойчивости фосфата $SrZr_4(PO_4)_6$, который может служить перспективной формой для отверждения стронция из радиоактивных отходов.

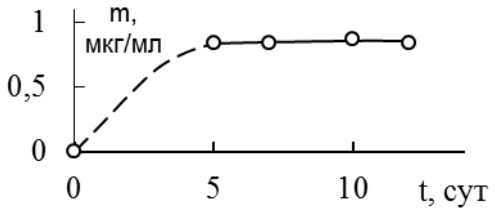


Рис. Зависимость массы стронция, перешедшего в раствор из $SrZr_4(PO_4)_6$, от времени.

Деагломерация высокодисперсных порошков Y_2O_3 в мельнице истирающего типа

Кузнецов Д.Д., Пермин Д.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
Нижний Новгород
E-mail: deniskuznetsov.94@mail.ru

Оксид иттрия, легированный ионами редкоземельных элементов, является перспективным материалом для создания активных сред твердотельных керамических лазеров. Синтез лазерной керамики связан с получением слабоагломерированных ультрадисперсных порошков соответствующего состава с узким распределением частиц по размерам. Применение таких порошков обеспечивает высокую активность частиц и равномерную усадку компакта при спекании.

Напротив, наличие агломератов в исходном порошке приводит к неоднородной упаковке частиц в компакте, что вызывает образование пор и трещин при спекании (разные области заготовки спекаются с разными скоростями).

На сегодняшний день в ИХВВ РАН разработана методика получения порошков Y_2O_3 методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из ацетатонитратных солей и спекания на их основе лазерной керамики. Однако низкая насыпная плотность и наличие агломерационных структур снижают воспроизводимость оптических и лазерных свойств конечного материала. В связи с этим была поставлена задача разработки методики деагломерации СВС-порошков оксида иттрия до субмикронного уровня.

В качестве основного оборудования для разрушения агломератов использовали помол в бисерной мельнице ЛДУ - 3МПР с мелющими телами из оксида циркония Ø 2мм в среде абсолютного изопропилового спирта (ИПС). Применение данного подхода обусловлено ударно-сдвиговым действием бисера на частицы, что вызывает наиболее эффективное механическое разрушение агломератов. Для отделения частиц нужной фракции (размером менее 1 мкм) после размола проводили седиментацию полученной суспензии в поле центробежных сил, после чего определяли массу оксида иттрия в осадке и в растворе. Гранулометрический состав был оценен методами электронной микроскопии и статического светорассеяния.

Установлено, что при проведении размола в ИПС доля субмикронных частиц не превышает 25 масс.%, что может быть связано с их недостаточной стабилизацией и протеканием обратных процессов агломерации (коагуляции). Для обеспечения агрегативной устойчивости суспензий, использовали растворимые в спирте оверхностно-активные вещества – олеиновая кислота и triton X-100, позволившие увеличить содержание субмикронных частиц до 75 и 85 масс.% соответственно.

Синтез и фазообразование фосфатов $Mn_{0.5+x}[Mn_xZr_{2-x}(PO_4)_3]$

Лавренов Д.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: 52diman52@mail.ru

Неорганические фосфаты со структурными октаэдро-тетраэдрическими каркасами, включающие в состав цирконий и катион металла в степени окисления +2, изучаются как основа керамик, обладающих высокой термической, химической, радиационной устойчивостью и регулируемым, часто ультрамалым, тепловым расширением.

Цель данной работы – определить границы существования представителей структурного типа $Sc_2(WO_4)_3$ (SW) в системе $Mn_{0.5+x}[Mn_xZr_{2-x}(PO_4)_3]$ (x = 0, 0.1, 0.25, 0.5, 0.6, 0.75, 1.0).

Для получения двойных фосфатов использовали золь-гель−метод Печини (синтез высокогомогенных и высокодисперсных продуктов из органических реагентов с использованием комплексообразования и промежуточным получением полимерного геля). Реакционные смеси высушивали при 90, 130, 350ºС, затем диспергировали и подвергали ступенчатой термообработке при 600–900ºС с диспергированием после каждой стадии.

Полученные образцы представляли собой поликристаллические порошки. Они охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (дифрактометр Shimadzu LabX XRD-6000).

Результаты рентгенофазового анализа показали, что в системе $Mn_{0.5+x}[Mn_xZr_{2-x}(PO_4)_3]$ фосфаты в интервале составов $0 \le x \le 0.25$ кристаллизовались в структурном типе SW, образцы с $0.5 \le x \le 1$ представляли собой смеси фаз со структурой SW, пирофосфатов марганца и циркония, оксида циркония (рис.). По проиндицированным рентгенограммам рассчитаны параметры элементарных ячеек полученных однофазных образцов. Изучена зависимость кристаллографических характеристик фосфатов исследованной системы от состава x. Образцы устойчивы до температуры не ниже 900ºС.

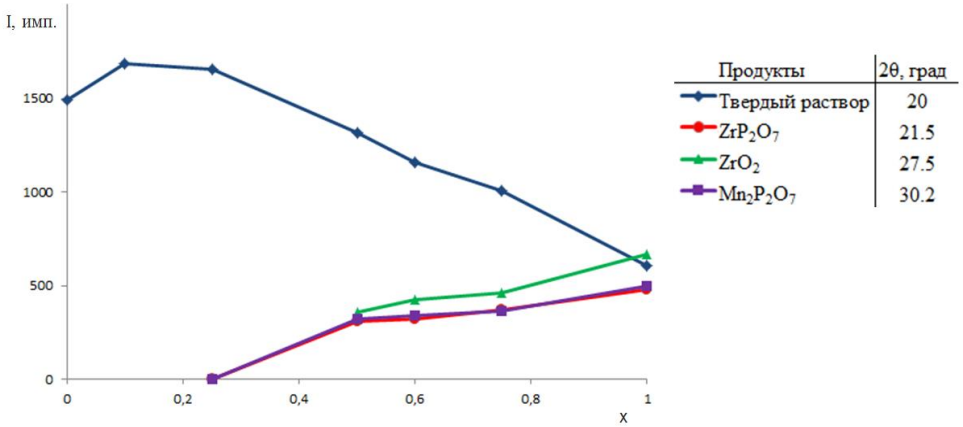


Рис. Зависимость интенсивности максимальных рефлексов отражения фаз, содержащихся в образцах, от состава (T = 650°C).

Теплофизические свойства фосфатов $M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Cd, Pb; x = 0, 0.5)

Майоров П.А., Шатунов В.Е.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: pavel.mayorov.94@mail.ru

Неорганические фосфаты каркасного строения структурного типа $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP) изучаются как основа керамик, обладающих высокой устойчивостью к тепловым ударам и способностью к включению широкого диапазона элементов в нерастворимую стабильную структуру. Поскольку эти соединения представляют интерес в плане иммобилизации кадмия и свинца из производственных отходов, в рамках настоящей работы проведено исследование теплофизических свойств фосфатов $Cd_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ и $Pb_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (x = 0, 0.5).

Синтез образцов проведен методом совместного осаждения солей из водных растворов с последующей термообработкой. Финальные температуры отжига составляли 650-700°C. Образцы охарактеризованы с помощью порошковой рентгенографии, ИК-спектроскопии и электронного микрозондового анализа.

Температурная зависимость теплоемкости фосфатов изучена методом дифференциальной сканирующей калориметрии (Netzsch DSC 204F1) в интервале температур от -80 до 400°C. Вблизи комнатной температуры фосфаты претерпевают обратимые полиморфные переходы, которые могут быть охарактеризованы как переходы G-типа, связанные с разупорядочением катионов в структурных позициях и соответствующим повышением симметрии NZP-ячейки. При высоких температурах кривые теплоемкости постепенно приближаются к значениям, оцененным по правилу Дюлонга и Пти.

Тепловое расширение фосфатов изучено методом низко- и высокотемпературной рентгенографии (Shimadzu XRD-6000) в области от -120 до 800°C. Для изученных фосфатов ниже температуры перехода наблюдается уменьшение параметров *a* и *c* ячейки, которое затем сменяется ростом при температурах выше области перехода. По значению коэффициентов теплового расширения при температурах выше комнатной фосфаты близки к малорасширяющимся соединениям.

Температуропроводность керамических образцов фосфатов измерена методом вспышки (LFA447 NanoFlash) при 25-300°C. Для изученных фосфатов наблюдается небольшое монотонное уменьшение коэффициента температуропроводности с ростом температуры. По значениям температуропроводности и теплопроводности исследованные фосфаты превосходят известные огнеупоры, такие как диоксид циркония, что позволяет характеризовать их как хорошие теплоизоляционные материалы и перспективные матрицы для иммобилизации токсичных элементов.

Строение новых глутаратоуранилатов с диэтиламмонием и триметилбензиламмонием

Манаков Н.В., Новиков С.А.
Самарский государственный аэрокосмический университет имени С.П. Королева, Самара
E-mail: manakov@himgos.ru

Взаимодействием глутарата уранила с диэтиламином и триметилбензиламином были получены соединения состава $(C_2H_5)_2NH_2[UO_2Glut(HGlut)] \cdot H_2O$ (**I**) и $(C_6H_5CH_2N(CH_3)_3)_2[(UO_2)_2(Glut)_3] \cdot H_2O$ (**II**), где Glut – $C_5O_4H_6^{2-}$. Структура соединений установлена методом РСА. Соединение **I** кристаллизуется в триклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки a = 9.6012(3)Å, b = 10.0573(3)Å, c = 11.449(3)Å, α = 94.725(2), β = 100.298(2), γ = 102.486(10)°, пр. гр. $P\bar{1}$, Z = 2. Соединение **II** кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки a = 14.9514(6)Å, b = 10.0218(4)Å, c = 27.1965(10)Å, β = 97.575(10)°, пр. гр. $P2_1/n$, Z = 4.

Координационным полиэдром (**КП**) атомов урана в обеих структурах является гексагональная бипирамида состава UO_2O_6, в аксиальных позициях которой находятся атомы кислорода уранильной группировки. Но в структуре **II** имеется два кристаллографически разных атома урана, отличающихся параметрами КП. В экваториальной плоскости КП атомов урана структуры **I** четыре атома кислорода принадлежат глутарат-аниону с типом координации Q^{02} [1]. Оставшиеся два атома кислорода принадлежат протонированному глутарат-аниону, координированному бидентатно-циклически (B^{01}). В экваториальной плоскости КП атомов урана структуры **II** все атомы кислорода принадлежат только трем глутарат-анионам, координированным бидентатно-циклически с типом координации Q^{02}, два из которых связывают атомы урана одного типа, а третий - кристаллографически не идентичные атомы урана.

Структурными единицами комплексов **I** и **II** являются бесконечные цепи $[UO_2Glut(HGlut)]^-$ и $[(UO_2)_2(Glut)_3]^{2-}$ соответственно, распространяющиеся вдоль направления [010]. Урансодержащим единицам структур **I** и **II** отвечают кристаллохимические формулы [2] $AQ^{02}B^{01}$ и $A_2Q^{02}{}_3$ соответственно. Во внешней сфере комплексов находятся органические катионы и молекулы воды, объединяющие глутаратоуранилатные цепи посредством электростатических взаимодействий и водородных связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке базовой части государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации.

Список литературы

[1] Сережкин В.Н., Медведков Я.А., Сережкина Л.Б., Пушкин Д.В. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. С. 978.
[2] Сережкин В.Н., Полынова Т.Н., Порай-Кощиц М.А. // Коорд. химия 1995. Т. 21. С. 253.

Адгезионный механизм загрязнения стекол системы As-S частицами диоксида кремния

Мишинов С.В., Ширяев В.С.
Институт химии высокочистых веществ РАН им. Г.Г Девятых, Нижний Новгород
E-mail: ser.mishinov@yandex.ru

Стекла системы As-S проявляют повышенную, по сравнению с другими стеклообразными халькогенидами, адгезию к кварцевому стеклу [1], которое, в большинстве случаев, используется в качестве конструкционного материала аппаратуры. Это является одной из причин того, что выход цельных сульфидно-мышьяквых заготовок, получаемых методом литья из расплава, редко превышает 30-50% [2]. В результате халькогенидное стекло может подвергаться многократному плавлению в кварцевых ампулах, что приводит к ухудшению его оптических свойств, в связи с поступлением из материала аппаратуры рассеивающих и поглощающих примесей. Значительное (на порядок) различие КТР кварцевого и халькогенидных стекол в сочетании с высокой адгезионной прочностью границы твердых фаз (As-S)-SiO_2 приводит к тому, что выступающие дефекты внутренней поверхности кварцевой аппаратуры могут отрываться и удерживаться на поверхности халькогенидного образца. При повторном плавлении халькогенидного стекла может происходить миграция частиц в объем формуемого слитка.

Целью данной работы являлось исследование влияния технологических условий получения халькогенидных образцов на концентрацию и размеры частиц диоксида кремния на поверхности и в объеме халькогенидного слитка. Исследования проводились на образцах стекол системы As-S методами оптической и электронной микроскопии, а так же лазерной ультрамикроскопии. Установлено, что в условиях, когда адгезионная прочность границы твердых фаз (As-S)-SiO_2 превышает предел прочности кварцевого стекла (≈10 МПа), на поверхности халькогенидного слитка обнаруживаются включения диоксида кремния размерами до нескольких миллиметров. Природа включений была установлена методом рентгеноспектрального микроанализа. Показано, что даже многократное плавление стекла As_2S_3 в кварцевых ампулах в условиях, когда адгезионная прочность ниже предела прочности кварцевого стекла ($T_{кон}$=450°C), не приводит к увеличению концентрации гетерогенных включений в объеме халькогенидного слитка.

Список литературы

[1] V. S. Shiryaev, S. V. Mishinov, M. F. Churbanov // Journal of Non-Crystalline Solids. 2015. Vol. 408. P. 71–75.
[2] V. S. Shiryaev, A. F. Kosolapov, A. D. Pryamikov et al. // Journal of optoelectronics and advanced material. 2014. Vol. 16. P. 1020 – 1025.

Получение высокочистых порошков алюмомагниевой шпинели гидролизом двойного изопропилата магния-алюминия

Новикова А.В.[1], Беляев А.В.[2], Пермин Д.А.[2], Дроботенко В.В.[2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*
[2]*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН, Нижний Новгород*
E-mail: anastasia93novikova@yandex.ru

Интерес к синтезу алюмомагниевой шпинели $MgAl_2O_4$ обусловлен уникальным сочетанием её физико-химических свойств, а именно высокими твердостью, температурой плавления, теплопроводностью, химической стойкостью и широким диапазоном прозрачности (0.2-6 мкм). Особый интерес представляет использование керамики на основе $MgAl_2O_4$ в качестве оптических материалов ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областей спектра (дуговые лампы высокого давления, прозрачная броня и др.).

Свойства получаемой керамики (прозрачность, механическая прочность) в значительной степени определяются характеристиками исходного порошка, его стехиометрией, содержанием примесей посторонних элементов, в том числе и углерода, а также морфологией и размером кристаллитов. Данная работа посвящена разработке методики получения нанопорошков $MgAl_2O_4$ по алкоксотехнологии с использованием двойного изопропилата магния-алюминия ($MgAl_2(O^iPr)_8$) в качестве прекурсора.

Синтез $MgAl_2(O^iPr)_8$ проводили взаимодействием активированного сплава магния-алюминия с абсолютным изопропиловым спиртом. Очистку алкоксида проводили методом вакуумной дистилляции. Порошки алюмомагниевой шпинели были получены гидролизом двойного изопропилата магния-алюминия ($MgAl_2(O^iPr)_8$) азеотропной смесью изопропиловый спирт-вода. Мольное соотношение $MgAl_2(O^iPr)_8$:H_2O = 1:8 (эквимолярное соотношение).

Показана высокая эффективность очистки прекурсора вакуумной дистилляцией и возможность получения порошков высокой чистоты из исходных материалов технической степени чистоты. Согласно данным анализа ICP-AES, основными примесями в синтезированном $MgAl_2(O^iPr)_8$ являются Si (9 ppm), Fe (0.39 ppm), Na (0.35 ppm), Zn (0.36 ppm). Содержание остальных элементов ниже предела обнаружения метода.

По результатам сканирующей электронной микроскопии, частицы порошка имеют сферическую форму и средний размер 30-50 нм и объединены в мягкие агломераты размером до 50 мкм.

Горячим прессованием синтезированных порошков при температуре 1600°С и давлении 50МПа в графитовой пресс-форме диаметром 13 мм получены прозрачные образцы со светопропусканием более 80%.

Синтез и исследование системы состава $Y_{3-x}Nd_xFe_5O_{12}$ (x=0, 0.5, 1, 1.5) со структурой минерала граната

Паранюк А.Р., Князев А.В., Черноруков Н.Г.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: paranyukar@yandex.ru

Ферромагнетики со структурой минерала граната привлекают внимание исследователей как материал для магнитооптических и микроволновых устройств. Данные соединения кристаллизуются в кубической пространственной группе $Ia\bar{3}d$. Ячейка данной структуры включает 8 формульных единиц состава $\{R^{3+}{}_3\}_c[R^{3+}{}_2]_a(R^{3+}{}_3)_dO^{2-}{}_{12}$, где *c*, *a* и *d* представляют соответственно додекаэдрические, октаэдрические и тетраэдрические позиции.

Иттрий-железный гранат (ИЖГ) с формулой $Y_3Fe_5O_{12}$ активно изучается в последние десятилетия в связи с его интересными электрическими, магнитными и магнитооптическими свойствами. Он получил широкое применение в ИАГ-фильтрах (ИАГ-сферы), осцилляторах, полосно-заграждающих и полосно-пропускающих фильтрах, изоляторах и синтезаторах частот в широком частотном диапазоне. Поликристаллический ИЖГ, как чистый, так и замещенный с помощью редкоземельных элементов является предметом интереса и с физической точки зрения, и с точки зрения различных приложений. Некоторые исследовательские работы сообщают о различных свойствах замещенного иттрий-железного граната магнитными и немагнитными катионами в *a*- и *d*-позициях. Многие работы связаны с замещением четырех- и пятивалентными катионами в *a*- и *d*- позициях, вместе с двухвалентными катионами в *c*-позициях для сохранения электронейтральности. Однако, наиболее интересно замещение магнитными редкоземельными катионами в *c*-позицию.

Для понимания и прогнозирования свойств и получения материалов с желаемыми характеристиками представляют важность структурные исследования.

Фазовая индивидуальность полученных соединений подтверждена с помощью рентгенофазового анализа. Структура полученных соединений определена по методу Ритвельда. Размер элементарной ячейки увеличивается с увеличением содержания неодима. Уточнение структуры проводилось с помощью данных о заселенности позиций, полученных с помощью мессбауэровской спектроскопии. Методами ИК- и рамановской спектроскопии получены значения частот колебаний для каждого соединения.

Синтез вольфраматов со структурой шеелита. Порошки и керамики

Потанина Е.А.[1], Болдин М.С.[2], Белкин О.А.[2], Нохрин А.В.[2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского Национальный исследовательский университет, Нижний Новгород*
[2] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Научно-исследовательский физико-технический институт, Нижний Новгород*
E–mail: ekaterina.potanina@list.ru

Деятельность предприятий атомной промышленности сопровождается накоплением радиоактивных материалов. В связи с этим, обеспечение надёжной изоляции РАО является одним из ключевых факторов развития ядерной энергетики. Матрицы, в которые включаются радионуклиды должны обладать высокой изоморфной ёмкостью, механической, химической и радиационной устойчивостью, теплопроводностью. Таким требованиям отвечают керамики на основе минералоподобных соединений.

В качестве таких матриц в настоящей работе рассматривали соединения со структурой шеелита, включающие в свой состав щелочные, ЩЗЭ и РЗЭ. Общая формула $Na_xCa_{1-2x}Nd_xWO_4$, где x = 0, 0.1, 0.2, 0.3.

Порошковые образцы получали методом соосаждения. Исходные компоненты растворяли в дистиллированной воде, получившийся осадок отфильтровывали, сушили и выдерживали при T = 800 °C в течение 6 - 10 ч.

Керамические образцы синтезировали методом Spark Plasma Sintering (SPS) на установке “DR. SINTER model SPS-625 Spark Plasma Sintering System» (SPS SYNTEX INC. Ltd., Япония). Плотность керамических образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде при помощи весов Sartorius CPA.

Контроль фазового состава полученных порошков и керамик проводили с помощью рентгенофазового анализ (РФА) на порошковом дифрактометре Shimadzu LabX XRD-6000.

Термический анализ выполняли на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 449F1.

Согласно данным РФА, соединения $Na_xCa_{1-2x}Nd_xWO_4$ (x = 0 – 0,3) после T = 1200 °C сохраняли начальный фазовый состав, данные ДСК подтверждали, что изменения с образцами начинали происходит при T > 1300 °C.

Керамики спекали при температурах 940 – 960 °C. Относительная плотность керамических образцов составила 98.8 – 99.2 %. Стадия изотермической выдержки отсутствовала, общее время спекания не превышало 20 мин. После спекания, согласно данным РФА, сохранилась начальная структура соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Проект № 11.1036.2014/k).

Получение и изучение теплового расширения фосфат-сульфатов со структурой NZP

Савиных Д.О., Трошин А.Н.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: savinyhdmitry@mail.ru

Неорганические соли, кристаллизующиеся в структуре $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP) являются перспективной основой при разработке новых материалов различного назначения. Интерес к подобным соединениям обусловлен рядом присущих им физико-химических свойств: высокой термической, гидролитической, радиационной устойчивостью, низкими коэффициентами теплового расширения, стабильностью в расплавах щелочных элементов, ионной проводимостью, каталитической активностью.

За счет реализации различных изо- и гетеровалентных замещений, характерных для данной структуры, возникает возможность регулировать свойства получаемых соединений в желаемом направлении. Одним из таких свойств является теплового расширения.

Известными из литературы способами снижения параметров теплового расширения NZP-подобных соединений являются: увеличение радиуса катиона в полости структуры (позиция Na) и снижение заселенности этой позиции.

Введение сульфатной группы вместо фосфатной позволяет реализовать оба эти подхода. Заселенность позиции полости снижается за счет различия зарядов P^{5+} и S^{6+}. Уменьшение объемов полости реализуется за счет замены иона каркаса на ион с меньшим ионным радиусом (P^{5+} на S^{6+}). Это должно способствовать уменьшению объема полости и обеспечить реализацию состояния, когда позиция полости будет «тесной» для катионов меньших размеров.

В рамках настоящей работы проведено кристаллохимическое моделирование фосфат-сульфатов со структурой NZP вида $A_{2x}Zr_{2-x}Cu_x(PO_4)_2(SO_4)$, где x = 0 – 0.5, A – Na, K. Соединения синтезированы золь-гель методом с использованием этилового спирта в качестве высаливателя и охарактеризованы методами: РФА, ДСК, высокотемпературной рентгенографии.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (Соглашение 11.1036.2014/К от 11.08.2014 г. на выполнение НИР в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ).

Структурное разнообразие нитратных комплексов тория. Синтез и исследование пентанитратотората калия

Савушкин И.А., Комшина М.Е.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: 38savushkin@gmail.com

Соединения тория получили широкое распространение в различных сферах жизнедеятельности человека. В настоящее время большое внимание уделяется возможности использования тория в таких областях как: ядерная энергетика, катализаторы, создание огнеупорных материалов.

При получении тория на промежуточных стадиях переработки руд происходит образование его нитратов, так как азотная кислота является наиболее эффективным реагентом для экстракции тория.

Комплексы гексонитрата тория являются наиболее стабильными [1]. Однако при определенных условиях способны оставаться стабильными и пентанитратные комплексы. Несмотря на это в литературе нет данных о кристаллической структуре данных соединений.

Цель данной работы – синтез $KTh(NO_3)_5 \cdot 7.5H_2O$, его исследование и сравнение с другими нитратными комплексами тория.

Монокристаллы $KTh(NO_3)_5 \cdot 7.5H_2O$ были получены методом изотермической кристаллизации из водно-спиртового раствора. Образовавшиеся кристаллы были идентифицированы методом ИК-спектроскопии.

Методом рентгеноструктурного анализа были найдены координаты атомов в кристаллической структуре и их изотропные тепловые параметры, определены параметры элементарной ячейки. Структура соединения $KTh(NO_3)_5 \cdot 7.5H_2O$ основана на анионных комплексах $[Th(NO_3)_5(H_2O)_2]^-$, образующих слои, между которыми расположены катионы калия и молекулы воды. Следует отметить, что катионы калия связывают слои анионных комплексов $[Th(NO_3)_5(H_2O)_2]^-$ между собой посредством $K^+–O(NO_3^-)$ и $K^+–O(H_2O)$ взаимодействий.

При нагревании $KTh(NO_3)_5 \cdot 7.5H_2O$ разлагается в несколько этапов с выделением молекул воды и оксидов азота. Термическое разложение этого соединения могут быть представлены как на следующей схеме:

$$KTh(NO_3)_5 \cdot 7.5H_2O \xrightarrow{50°C} KTh(NO_3)_5 \cdot 7H_2O \xrightarrow{77°C} KTh(NO_3)_5 \cdot 6H_2O \xrightarrow{133°C}$$
$$\xrightarrow{133°C} KTh(NO_3)_5 \cdot H_2O \xrightarrow{189°C} KTh(NO_3)_5 \xrightarrow{234°C} (0.5K_2O \cdot ThO_2 \cdot 1.75N_2O_5) \xrightarrow{362°C}$$
$$\xrightarrow{362°C} (0.5K_2O \cdot ThO_2 \cdot N_2O_5) \xrightarrow{718°C} (0.5K_2O \cdot ThO_2).$$

Список литературы

[1] Ferraro, J.R. Heats of solution of the thorium nitrate hydrates in water and in certain organic solvents / J.R. Ferraro, L.I. Katzin, G. Gibson // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. - 1956. –V.2. –P. 118-124.

Возможности использования минеральных сорбентов для выделения биологически активных веществ из растительного масла

Силантьева А.Д, Гришина Ю.Н., Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
E-mail: razgovorov@isuct.ru

Минеральные сорбенты используют для извлечения свободных жирных кислот (СЖК) и компонентов пигментного комплекса из растительных масел [1-3]. Методика включает введение сорбента в горчичное масло при расходе 1–10 г/кг, перемешивание при комнатной температуре и разделение фаз на фильтре. В течение 1–3 ч контакта фаз процесс адсорбции комплекса БАВ протекает наиболее интенсивно, после чего скорость накопления веществ на поверхности сорбента снижается. Высокими сорбционными свойствами в отношении СЖК из горчичного масла обладает природная голубая глина (ООО НПФ «МедикоМед», Москва). В ее присутствии также достигается наибольшая степень выделения каротиноидов (СВ = 47%, или 2,3 мг/г сорбента), тогда как с использованием розовой глины эффект несколько ниже (1,5 мг/г сорбента).

При выделении перекисных соединений (ПС) удовлетворительный результат достигается путем введения в маслосодержащую среду природной черной глины: перекисное число масла снижается на 23% (до 6,2 ммоль ½ O_2/кг). Данный эффект, вероятно, связан с повышенным содержанием в черной глине гидромусковита.

Предварительная совместная кислотная и щелочная обработка сорбентов (щавелевая кислота + карбонат натрия) способствует выделению из горчичного масла СЖК и ПС. При использовании активированной таким образом голубой глины, включающей каолинит и монтмориллонит, из горчичного масла удается извлечь до 55% СЖК. Высокие показатели выделения ПС из указанного масла достигнуты при использовании кислотно-щелочной обработки как голубой, так и черной глин ООО НПФ «МедикоМед» (СВ составляет соответственно 34% и 30%); при этом цветное число нерафинированного горчичного масла снижается на 15 мг I_2/100 мл. В то же время при активации минеральных сорбентов только органической кислотой (например, розовой глины, обработанной 6%-ным раствором янтарной кислоты) из 1 кг горчичного масла удается извлечь лишь 17% общих каротиноидов (0,9 мг/ г сорбента).

Список литературы

[1] Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С., Разговорова М.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 12. С. 72-75.

[2] Разговоров П.Б. Научные основы создания композиционных материалов из технических и природных силикатов: автореф. дисс. … докт. техн. наук. Иваново. Иван. гос. хим.-техн. ун-т. 2008. 32 с.

[3] Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Захаров О.Н.. Ильин А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 7. С. 65-69.

Определение стабильных диагоналей в системах Li(Na), Na(K) || VO_3, MoO_4

Сухорукова А.В., Фролов Е.И.
Самарский государственный технический университет, Самара

Взаимодействие солей в расплавах – это сложный процесс (реакции обмена и соединения, образования твердых растворов и т.д.). Для разработки новых солевых композиций с заданными физико-химическими свойствами [1], первоначально необходимо провести разбиение систем. Этого можно достигнуть, зная стабильные продукты обменных реакций. В системах, осложненных двойными соединениями, это действие трудно реализуемо в связи с тем, что нет данных по энтальпиям образования ($\Delta_f H^0_{298}$) этих соединений.

Выход из данной ситуации можно найти следующими способами: определять $\Delta_f H^0_{298}$ по аддитивности (1 способ); находить $\Delta_f H^0_{298}$ соединения экспериментальным путем, исходя из следствия закона Гесса (2 способ); определять стабильные продукты путем экспериментального исследования систем, в которые входят двойные соединения (3 способ).

Для выбора способа мы разобрали определение стабильных продуктов (диагоналей) на примере системы Li, K // VO_3, MoO_4 (рис. 1), т.к. по ней есть экспериментальные данные [2].

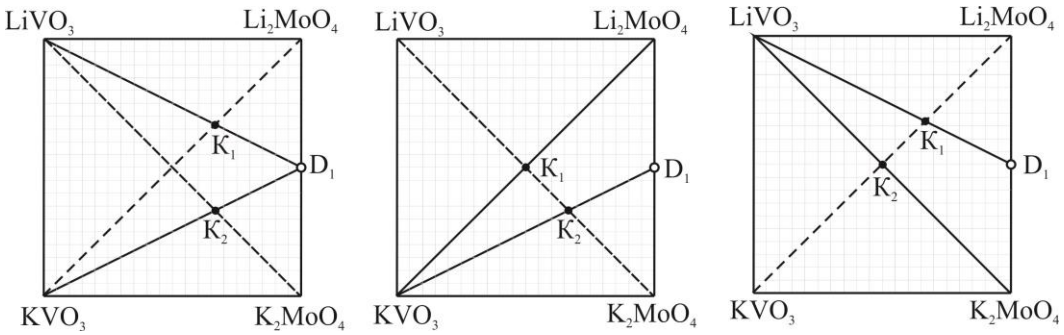


Рис. 1. Примеры разбиения трехкомпонентной взаимной системы Li, K // VO_3, MoO_4

Таким образом, можно сделать вывод, что первый способ является некорректным, вследствие того, что при расчете $\Delta_f H^0_{298}$ по аддитивности не учитывается ряд важнейших параметров. Третий способ эффективен, но очень трудозатратен. Следовательно, оптимальным способом определения стабильных продуктов в системах, осложненных двойными соединениями, является способ два.

Список литературы

[1] Егорцев Г.Е., Гаркушин И.К., Истомова М.А. Фазовые равновесия химическое взаимодействие в системах с участием фторидов и бромидов щелочных металлов. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. 132 с. ISBN 5-7691-2020-7.
[2] Малышева Е.И., Губанова Т.В., Фролов Е.И., Гаркушин И.К. Известия вузов. Химия и химическая технология. 2011. Т.54. С. 26.

Определение эвтектического состава в трехкомпонентной системе $NaBr – NaVO_3 – Na_2SO_4$

Сырова В.И., Фролов Е.И., Гаркушин И.К.
Самарский государственный технический университет, Самара
E-mail: kris.mizuumi@mail.ru

Целью исследования являлось изучение трехкомпонентной системы $NaBr – NaVO_3 – Na_2SO_4$ (рис. 1) методом ДТА [1] для определения состава и температуры нонвариантной точки.

Все двухкомпонентные системы: $NaVO_3 – Na_2SO_4$, $NaBr – Na_2SO_4$, $NaBr – NaVO_3$, были исследованы ранее [2-4]. Перед исследованием трехкомпонентной системы, были проверены температуры плавления и составы двухкомпонентных эвтектик. Так как элементы огранения исследуемой системы эвтектического типа, следовательно, в системе ожидается образование эвтектики. Для экспериментального исследования системы были последовательно изучены политермический разрез в поле кристаллизации сульфата натрия и нонвариантный разрез, выходящий с вершины Na_2SO_4. В результате проведенной работы определен состав и температура тройной эвтектики.

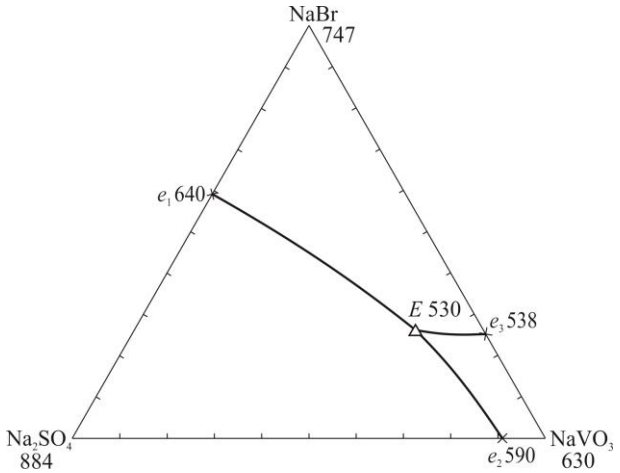


Рис.1. Треугольник составов трехкомпонентной системы $NaBr – NaVO_3 – Na_2SO_4$

Работа выполнена в рамках государственного задания СамГТУ на 2016 г., код проекта 1285.

Список литературы

[1] Афиногенов Ю.П., Гончаров Е.Г., Семенова Г.В. и др. Физико-химический анализ многокомпонентных систем: уч. пособ. / 2-е изд., перераб. и доп. // М.: МФТИ, 2006. 332 с.
[2] Беляев И.Н., Лупейко Т.Г., Кирий Г.П. // ЖНХ. 1973. Т.18. 1346 с.
[3] Волков Н.Н., Попова Н.В. Гос. мед. ин-т. Вып. 95. Иркутск. Книжн. Изд-во, 1969. 129 с.
[4] Фролов Е.И., Самсонова И.Н., Гаркушин И.К. // ЖНХ. 2014. Т.59. 1084 с.

Изучение фазовых переходов в смешанно-слойных фазах 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

Фазы Ауривиллиуса – группа висмутсодержащих слоистых перовскито-подобных соединений с общей формулой $A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}$, где в качестве A чаще всего представлены атомы в степенях окисления +1, +2, +3 или их комбинации с $КЧ_A>6$, а в качестве B обычно выступают переходные элементы с октаэдрической координацией ($КЧ_B=6$). Значение m определяется количеством перовскитных слоев $[A_{m-1}B_mO_{3m+1}]^{2-}$, находящихся между флюоритоподобными слоями $[Bi_2O_2]^{2+}$ и лежит в пределах от 1 до 5. m может принимать дробные значения, и если m – полуцелое число, то в структуре наблюдается чередование перовскитных слоев с m, различающимся на единицу. Общая формула тогда принимает следующий вид: $[Bi_2O_2]^{2+}[A_{k-1}B_kO_{3k+1}]^{2-}[Bi_2O_2]^{2+}[A'_{n-1}B'_nO_{3n+1}]^{2-}$, где k и n – число октаэдрических слоев в соседних пакетах; m = (k+n)/2.

Методом реакций в твердой фазе синтезированы соединения $Bi_7Ti_4NbO_{21}$ (m=2.5), $CaBi_8Ti_7O_{27}$ (m=3.5) и $SrBi_8Ti_7O_{27}$ (m=3.5). Несмотря на то, что смешанно-слойные фазы Ауривиллиуса можно представить как срастание двух фаз, соединение с m=4.5 до сих пор получено. В работе проведено экспериментальное изучение предельных значений m.

Основу научного интереса и применения всех изучаемых соединений составляет фазовый переход из полярной фазы с несколькими симметрийно-эквивалентными вариантами структуры в неполярную параэлектрическую фазу с единственным вариантом структуры. Данная температура перехода соответствует температуре Кюри. Температуры фазовых переходов и температуру плавления определяли дифференциальным термическим анализом совместно с высокотемпературной рентгенографией. Смешанно-слойная фаза является единым целым, однако пакеты с различным значением m ведут себя как индивидуальные соединения при фазовом переходе и претерпевают структурные изменения последовательно. Об этом свидетельствует практически полное соответствие температуры первого фазового перехода в фазах с m (2+3) и (3+4) при 940 K с температурой Кюри для соединения $Bi_4Ti_3O_{12}$ (m = 3) при 934 K. Температура второго фазового перехода (T_C) в смешанно-слойной фазе практически равна среднему арифметическому между температурами Кюри «классических» фаз Ауривиллиуса. Вероятно, это связано с тем, что структура уже претерпела частичные изменения и легче подвергается фазовому переходу.

Проведен сравнительный анализ изменения изучаемых характеристик (параметров элементарной ячейки, температур плавления, температур фазовых переходов) при варьировании значения m. Установлена зависимость температуры Кюри от состава соединений.

Получение и исследование порошков и керамик на основе вольфраматов Sr и РЗЭ со структурой шеелита

Токарев М.Г.[1], Потанина Е.А.[1], Болдин М.С.[2], Белкин О.А.[2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского Национальный исследовательский университет, Нижний Новгород*
[2] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Научно-исследовательский физико-технический институт, Нижний Новгород*
E–mail: tockarev.mikhail2015@yandex.ru

В настоящее время разные научные лаборатории ведут разработку методов консолидации радиоактивных отходов. Одним из них - включение радионуклидов в керамические матрицы на основе минералоподобных соединений, которые обладают достаточно высокой изоморфной ёмкостью, являются устойчивыми в широком интервале температур, в расплавах хлоридов, под действием воды.

В настоящей работе исследовали соединения со структурой шеелита (природный аналог CaWO4), включающие в свой состав ЩЗЭ и РЗЭ, с общей формулой $Na_xSr_{1-2x}Nd_xWO_4$, где x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4.

Порошковые образцы получили методом соосаждения из водных растворов с последующим фильтрованием осадков и их отжигом при T = 800°C в течение 15 ч.

Керамические образцы синтезировали методом Spark Plasma Sintering (SPS) на установке “DR. SINTER model SPS-625 Spark Plasma Sintering System» (SPS SYNTEX INC. Ltd., Япония).

Контроль фазового состава полученных порошков и керамик проводили с помощью рентгенофазового анализ (РФА) на порошковом дифрактометре Shimadzu LabX XRD-6000. Плотность керамических образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде при помощи весов Sartorius CPA.

Исследования температурной устойчивости соединений $Na_xSr_{1-2x}Nd_xWO_4$ (x = 0, 0.1, 0.2), показали, что при 1000 °C они начинали незначительно разрушаться (согласно данным РФА, появлялись рефлексы отражения отличной от шеелита фазы).

Керамические образцы спекали при температурах 830 – 1060 °C. Их относительная плотность составила 99.4 – 102.9 %. Стадия изотермической выдержки отсутствовала, общее время спекания не превышало 18 мин. По данным РФА, после спекания имело место частичное разрушение исходной структуры образцов. В настоящее время проводится оптимизация условий спекания Sr-содержащих соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Проект № 11.1036.2014/k).

Синтез и исследование фазообразования сложных фосфатов $Na_{1-x}Ln_{x/3}Ti_2(PO_4)_3$ (Ln – Pr, Eu, Gd)

Шварев Р.Р.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: rus.shwarev@yandex.ru

Поиск новых соединений и создание на их основе материалов, обладающих необходимыми свойствами, являются одними из важнейших задач неорганической химии. Сложные фосфаты титана и лантаноидов, характеризующиеся каркасной структурой и обладающие склонностью в пределах каждого структурного типа к широкому изо- и гетеровалентному изоморфизму, способны образовывать широкие ряды твердых растворов. Индивидуальный набор свойств соединений каждого структурного типа обусловлен особенностями их строения. Поэтому синтез новых соединений с плавно изменяющимися катионными составами, установление кристаллохимических закономерностей в рядах каркасных фосфатов и исследование свойств полученных соединений представляет интерес для неорганической химии и кристаллохимии и позволяет перейти к разработке научно-обоснованных способов химического дизайна материалов с требуемым уровнем физико-химических характеристик.

В данной работе изучено фазообразование в рядах фосфатов вида $Na_{1-x}Ln_{x/3}Ti_2(PO_4)_3$ (Ln – Pr, Eu, Gd). Для получения образцов использован метод Печини: метод синтеза высокогомогенных и высокодисперсных продуктов из органических реагентов с использованием комплексообразования и промежуточным получением полимерного геля. Реакционные смеси последовательно высушивали при 90, 130, 350°С, а затем диспергировали и подвергали ступенчатому отжигу при температурах 600−900°С.

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 лантаноида в составе фосфата. В системах $Na_{1-x}Ln_{x/3}Ti_2(PO_4)_3$ наблюдается образование граничных твердых растворов

структурного типа $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP) со стороны обоих крайних членов: $NaTi_2(PO_4)_3$ (x = 0) и $Ln_{1/3}Ti_2(PO_4)_3$ (x = 1). Однофазные продукты образуются при 600°C и устойчивы до 850-900°C. По проиндицированным рентгенограммам рассчитаны кристаллографические характеристики полученных сложных фосфатов. Данные ИК-спектроскопии подтверждают принадлежность исследованных соединений к классу ортофосфатов NZP-строения с пространственными группами $R\bar{3}$ и $R\bar{3}c$.

Для установления симметрии полученных соединений проведено структурное исследование сложных фосфатов $Pr_{1/3}Ti_2(PO_4)_3$, $Eu_{1/3}Ti_2(PO_4)_3$, $Gd_{1/3}Ti_2(PO_4)_3$ методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии. В качестве исходной модели использованы координаты атомов в структуре $La_{1/3}Ti_2(PO_4)_3$. Установлено, что каркасные позиции в структурах фосфатов заселены катионами титана. Пустоты каркаса, расположенные вдоль кристаллографической оси *c*, в искаженной тригональной антипризме, содержат позиции полостей двух типов, одна из которых на 2/3 занята атомами лантаноида.

Полученные результаты представляют практический интерес при разработке люминофоров на основе лантаноидсодержащих фосфатов, устойчивых к тепловым ударам.

Новые метакрилатные комплексы U(VI) с одновалентными катионами

Шимин Н.А., Клепов В.В.
Самарский государственный аэрокосмический университет имени С.П. Королева, Самара
E-mail: shimin.n@yandex.ru

Методом изотермического испарения водного раствора были получены соединения состава $[Li(H_2O)_2][UO_2(C_4H_5O_2)_3]\cdot 2C_4H_6O_2$ (**I**), $Na[UO_2(C_4H_5O_2)_3]\cdot H_2O$ (**II**) и $R[UO_2(C_4H_5O_2)_3]$, где R=Cs(**III**), Rb(**IV**) или Tl(**V**). Поскольку метакриловая кислота под действием УФ излучения склонна к полимеризации, которая значительно ускоряется в присутствии катионов уранила, синтез проводили в отсутствии дневного света в сосудах, окрашенных в черный цвет.

Полученные кристаллы изучены методами рентгеноструктурного и ИК спектроскопического анализа. Соединение **I** и **II** кристаллизуются в моноклинной сингонии с пространственной группой C2/c и $P2_1/n$ соответственно. Соединение **III** кристаллизуется в тригональной сингонии с пространственной группой R3. Данные рентгеноструктурного анализа

указывают на изоструктурность соединений **IV** и **V**, кристаллизующихся в моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1$.

В каждой из структур **II**, **III**, **IV**, **V** наблюдаются два кристаллографически разных атома урана, отличающихся геометрическими параметрами координационных полиэдров (**КП**). В структурах **I-V КП** атомов урана являются гексагональные бипирамиды состава UO_8, в которых два атома кислорода в аксиальных позициях принадлежат уранильной группировке, а шесть атомов экваториальной плоскости – трем бидентатно-циклическим метакрилат-анионам. Основной структурной группировкой в структурах **I-V** являются комплексы состава $[UO_2(C_4H_5O_2)_3]^-$, которым соответствует кристаллохимическая формула $AB^{01}{}_3$ [1].

В структуре **I** атом Li координирует два атома O от двух смежных метакрилат-анионов и, завершая тетраэдрическое окружение, две молекулы воды. В структуре **II** оба кристаллографически разных атома Na1 и Na2, находясь в пентаэдрическом окружении, координируют четыре атома O от четырех метакрилат-анионов и молекулу воды. В структурах **III-V** атомы металлов координируют три пары атомов O от трех пар смежных метакрилат-анионов и имеют **КП** в форме искаженного октаэдра.

Работа выполнена при финансовой поддержке базовой части государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации.

Список литературы

[1] Сережкин В.Н., Полынова Т.Н., Порай-Кошиц М.А. // Коорд. химия. 1995. Т. 21. С. 253.

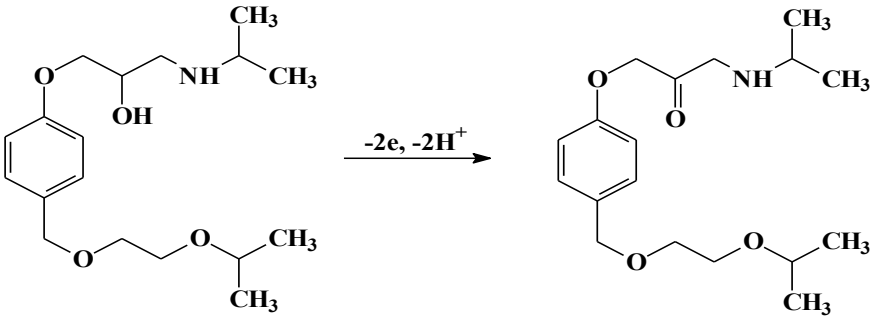
СЕКЦИЯ 3
Аналитическая химия и экология

Вольтамперометрическое определение бисопролола на модифицированном полиариленфталидами стеклоуглеродном электроде

Аничкова Ю.Г., Яркаева Ю.Н., Хаблетдинова А.И., Зильберг Р.А.
Башкирский государственный университет, Уфа
E-mail: ZilbergRA@yandex.ru

Бисопролол – 1-[4-[[2-(1-метилэтокси)этокси]метил]фенокси]-3-[(1-метилэтил)амино]-2-пропанол (в виде фумарата) - селективный блокатор альфа 1-адренорецепторов, широко применяющийся в кардиологической практике для лечения артериальной гипертензии, сердечной недостаточности, ишемической болезни сердца, нарушений сердечного ритма. Большинство из существующих методов количественного определения бисопролола основаны на хроматографии. Для хроматографических методов характерна высокая чувствительность и селективность определения. Однако длительность анализа, высокая стоимость и сложность аппаратуры, а также высокие требования к квалификации операторов стимулируют поиск альтернативных методов. Электрохимические методы, в частности вольтамперометрия, отличаются высокой чувствительностью, экспрессностью, простотой эксперимента, низкой стоимостью приборов и, как следствие, анализа в целом.

Нами предложены новые вольтамперометрические сенсоры на основе модифицированных полиариленфталидами стеклоуглеродных электродов (СУЭ). На модифицированных полиариленфталидами СУЭ в условиях анодной вольтамперометрии бисопролол окисляется необратимо в диапазоне потенциалов 1 ÷ 2 В с переносом двух электронов [1].



Циклические и квадратно-волновые вольтамперограммы бисопролола регистрировали в водных растворах на фоне 0.1 М H_2SO_4 при скорости развертки потенциала 0.01 ÷ 1 В/с в диапазоне потенциалов 0.0 ÷ 2.0 В, время накопления 60 с. Зависимость аналитического сигнала от концентрации бисопролола линейна в диапазоне (10^{-6} ÷ 10^{-5} М) с пределами обнаружения (3.4 ÷ 9.8) × 10^{-8} М. Таким образом, модифицированные полиариленфталидами стеклоуглеродные электроды с успехом могут применяться для определения

бисопролола методом квадратно-волновой вольтамперометрии в лекарственных средствах и в физиологических растворах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: гранта № 15-03-01388-а.

Список литературы

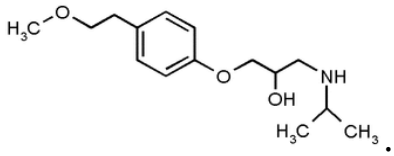
[1] Nigovic B., Marusic M., Juric S. // J. Electroanal. Chem. 2011. V. 663, N 2. P. 72-78.

Вольтамперометрический «электронный язык» для идентификации метопролола различных производителей

Аничкова Ю.Г.
Башкирский государственный университет, Уфа
E-mail: ZilbergRA@yandex.ru

«Электронный язык» - аналитическое устройство, включающее в себя массив химических сенсоров с относительно невысокой селективностью, обладающих чувствительностью к нескольким компонентам анализируемого раствора одновременно (перекрестной чувствительностью), и использующее соответствующий многомерный метод обработки данных, получаемых от массива сенсоров, например, метод распознавания образов или многомерной калибровки. Такая система при воспроизводимом аналитическом поведении сенсоров и применении при необходимости адекватного метода калибровки (градуировки, обучения) способна выполнять функции распознавания (идентификации, классификации) разнообразных жидких сред и многокомпонентного количественного анализа неорганических и органических компонентов [1].

Нами предложен вольтамперометрический «электронный язык» для идентификации метопролола различных производителей: метопролол-Ратиофарм, метопролол-Биохимик, метопролол-Органика. Действующее вещество в них одинаковое – это метопролол:



Рассматриваемые препараты отличаются составом вспомогательных веществ.

Проводили регистрацию циклических вольтамперограмм на стеклоуглеродных электродах модифицированных полиариленфталидами (ПАФ) с различным числом дифениленоксидных фрагментов. Отклики модифицированных электродов (перекрестная чувтвительность) по-разному зависит от природы и содержания электроактивных соединений и неэлектроактивных веществ в образце. Для установления схожести и различия в вольтамперометрическом поведении метопролола на разных модификаторах использовали методы хемометрики: метод главных компонент (МГК), метод независимого моделирования аналогий классов (SIMCA-классификация).

Результаты показывают, что предложенный вольтамперометрический «электронный язык» на основе модифицированных ПАФ стеклоуглеродных электродов оказывается чувствительным к составу таблетированных лекарственных форм, что позволяет надежно различать лекарственные формы метопролола выпущенные различными производителями.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: гранта № 15-03-01388-а.

Список литературы

[1] Власов Ю. Г., Легин А. В., Рудницкая А. М.. // Рос. Хим. Журн. 2008. Т. 52. № 2. С. 101-112.

Полиариленфталиды как модификаторы вольтамперометрических сенсоров

Ахмадеева Г.Х., Яркаева Ю.А., Хаблетдинова А.И.
Башкирский государственный университет, Уфа
E-mail: ZilbergRA@yandex.ru

Интерес к модифицированным электродам связан с потребностями ряда областей науки и практики в химических сенсорах – устройствах для экспрессного определения различных веществ без предварительной пробоподготовки анализируемых объектов, зачастую непосредственно на месте отбора пробы. Многие сенсоры созданы на основе модифицированных электродов. Поэтому тематика научных исследований и разработок, связанных с модифицированием электродной поверхности для придания электроду специфических свойств, которые проявляли бы себя при обнаружении и идентификации различных веществ, является актуальной. Модифицированием электродной поверхности токопроводящими полимерными пленками, которые содержат специфические функциональные группы, можно создать настолько благоприятные условия, что сигнал сенсора будет не только высокочувствительным, но и специфичным.

В качестве модификаторов вольтамперометрических сенсоров, применяемых в мультисенсорных системах для анализа β-адреноблокаторов использовались полиариленфталиды (гомополимеры, регулярно-чередующиеся и последовательно-упорядоченные ПАФ), содержащие мономерные звенья различного состава (рис 1.).

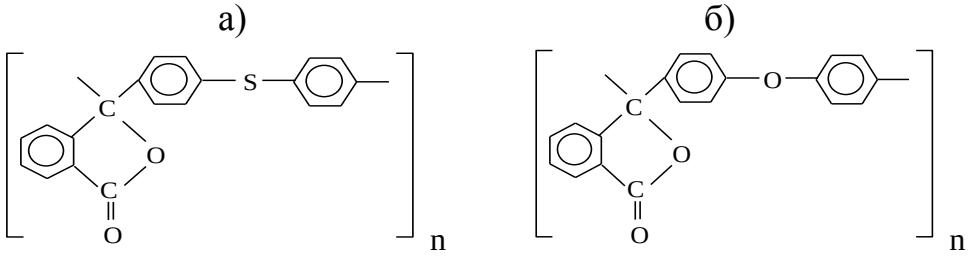


Рис. 1. Дифенилсульфидфталидные (а) дифенилоксидфталидные (б) звенья полиариленфталидов.

Различия в форме кривых, их расположении на оси потенциалов и значениях мгновенных токов при регистрации вольтамперограмм лекарственных препаратов на стеклоуглеродных электродах, модифицированных ПАФ, отличающимися числом дифенилоксидфталидных и дифенилсульфидфталидных звеньев в сополимере, обеспечивает перекрестную чувствительность (отклики модифицированных электродов по-разному зависят от природы и содержания электроактивных и неэлектроактивных веществ в образце) необходимую для создания мультисенсорных систем. Применение предложенных мультисенсорных систем позволило идентифицировать исследуемые антиаритмические препараты с вероятностью не менее 90 %.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: гранта № 14-03-97067-р_поволжье_а.

Разработка методики дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа тканей рыб с предварительной минерализацией образцов

Батуллин А.В., Савинов С.С., Дробышев А.И.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
E-mail: s.s.savinov@spbu.ru

Рыбные продукты являются важной частью рациона здорового питания человека благодаря высокому содержанию белка и низкому содержанию насыщенных жиров и жирных кислот. Однако в тканях рыбы содержатся также и токсичные вещества, в частности, соединения тяжелых металлов, поступающих из водной среды с пищей, употребляемой ею. Вследствие того, что рыба находится на вершине пищевой цепочки в водной экосистеме, концентрации накопленных в ее теле токсичных металлов могут представлять реальную угрозу для здоровья людей, употребляющих продукты, приготовленные из нее.

Так, например, известно, что избыточное содержание Pb в организме человека вызывает почечную недостаточность и может быть причиной разрушение печени и даже смерти, а длительное воздействие превышения нормального содержания Pb в организме детей приводит их к умственной отсталости. Еще более опасным является превышение концентрации Cd в теле человека, который также повреждает почки, вызывает ухудшение репродуктивной способности, гипертонию и печеночную дисфункцию.

Наряду с угрозой, которую представляет для здоровья людей зараженная токсичными металлами рыба, она является объективным и надежным индикатором загрязнения окружающей среды этими металлами. В связи с вышеизложенным актуальным является контроль содержания металлов в тканях рыбы.

Целью данной работы является разработка многоэлементной методики дугового атомно-эмиссионного цифрового спектрографического определения

содержаний металлов в тканях рыб, включающей в себя предварительную минерализацию образцов. На основе экспериментального сравнения нескольких методик мокрой минерализации выбрана оптимальная, которая использовалась для получения минерализатов. В работе приводятся экспериментально найденные концентрации элементов в тканях разных видов рыб и их сравнение с литературными данными.

При выполнении исследований использовалось оборудование Ресурсного образовательного центра по направлению химия Научного парка СПбГУ.

On-line гомогенная экстракция. ВЭЖХ определение прокаинамида в моче

Белова Е.С.[1], Нугбиеньо Л.К.[2], Гармонов С.Ю.[2], Булатов А.В.[1]
[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург*
[2]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань*
E-mail: belova.elizaveta.s@gmail.com

Стадия пробоподготовки играет важную роль в химическом анализе. Она может включать в себя разделение и концентрирование аналитов из матрицы пробы. Как правило, пробоподготовка требует больших трудозатрат и времени и существенно влияет на точность анализа. В аналитической химии особое внимание уделяют методам автоматизации и миниатюризации химического анализа, в т.ч. и пробоподготовки.

Одним из распространенных методов разделения и концентрирования является жидкостная экстракция (ЖЭ), которая характеризуется простотой и надежностью. Тем не менее, для проведения ЖЭ зачастую необходимо использовать токсичные органические растворители, не пригодные для последующего детектирования аналитов в экстрактах. Новые возможности открывает гомогенная экстракция, основанная на выделении фазы экстракта из гомогенного водно-органического раствора при изменении его химического состава.

В данном докладе рассматриваются общие подходы к реализации гомогенной экстракции и ее автоматизации на принципах проточных методов. В качестве иллюстрации аналитических возможностей обсуждаемых методов разработана автоматизированная методика определения прокаинамида в моче, включающая on-line гомогенную экстракцию аналита в ацетонитрил с последующим УФ-детектированием в системе ВЭЖХ. Рассматривается влияние гидродинамических параметров и химического состава водной фазы на эффективность выделения прокаинамида в органическую фазу. Разработанная методика может быть использована для неинвазивной оценки активности гепатоцитов.

Исследование проведены с использованием оборудования Ресурсного центра СПбГУ «Методы анализа состава вещества».

Супрамолекулярные сетчатые структуры 5-фторурацила на поверхности пористого полимера Dowex L-285

Гайнуллина Ю.Ю., Гуськов В.Ю.
Башкирский государственный университет, Уфа
E-mail: umashkova@mail.ru

Как и многие урацилы, 5-фторурацил способен образовывать ассоциаты из неограниченного числа мономеров – супрамолекулярные структуры. По данным рентгеноструктурного анализа, структура 5-фторурацила построена по сеточному типу, с двумя типами полостей. В полостях такой супрамолекулярной структуры возможна стереоселективная адсорбция различных органических молекул. В настоящей работе исследовано влияние модифицирования 5-фторурацилом на сорбционные и термодинамические характеристики пористого полимерного сорбента.

В качестве матрицы для модифицирования был выбран сорбент на основе стирола и дивинилбензола с удельной поверхностью 800 $м^2/г$ и средним диаметром пор 25 Å. Нанесение осуществлялось из горячего водного раствора урацила путем отгона растворителя при температуре 60^0С. Количество модификатора равнялось 1%,5% и 10% к массе исходного пористого сорбента Dowex L-285.

Исследование проводилось методом обращенной газовой хроматографии на хроматографе «Хром-5» с пламенно-ионизационным детектором. В качестве адсорбатов были выбраны различные классы органических соединений.

В результате исследования установлено, что при модифицировании 1% 5-фторурацила наблюдается рост удерживаемых объемов. Это свидетельствует о том, что супрамолекулярная структура не забивает поры полимера, а располагается по поверхности и вносит дополнительный вклад в удерживание.

Нанесение 5% 5-фторурацила незначительно влияет на параметры удерживания для алканов, а при модифицировании 10% 5 - фторурацила значения V_g падают в сравнении с исходным образцом. Вероятно, это связано с образованием нескольких слоев модификатора, которые будут блокировать поры полимера.

Таким образом, полости супрамолекулярной сетки 5-фторурацила дают дополнительный вклад в удерживания, а также способны к молекулярно-ситовому эффекту. На основании этого можно предложить полученные адсорбенты к использованию для селективного разделения различных смесей.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (проект №:14-03-31025 мол-а) и Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках базового государственного задания.

Использование мембранных методов для обессоливания воды

Гомеля Н.Д., Трус И.Н., Воробьева В.И.
Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Киев, Украина
E-mail: inna.trus.m@gmail.com

Для обеспечения высококачественной водой населения и промышленности необходимо искать новые и совершенствовать существующие технологии водоочистки с целью обеспечения надлежащей эффективности очистки сточных вод. Дефицит пресной воды можно устранить путём опреснения солёных вод, что позволит также решить проблему предотвращения засоления поверхностных водных источников. При умягчении и обессоливании воды применяют такие методы: термический, реагентный, ионный обмен, диализ и комбинированный, который сочетает вышеперечисленные методы.

Использование мембранных технологий в системах водоподготовки приобретает все более широкое применение. При классификации мембранных фильтров выделяют следующие группы фильтров: для микрофильтрации, ультрафильтрации, нанофильтрации и фильтры обратного осмоса. Для данных фильтров увеличивается трансмембранный поток и уменьшается размер пор. Основными преимуществами баромембранных методов очистки воды является высокая надежность фильтрации; компактность оборудования; возможность полной автоматизации процесса; минимальное использование реагентов и низкое энергопотребление. К недостаткам стоит отнести следующие: высокая стоимость оборудования; образование отложений на мембранах; определенные требования к качеству исходной воды.

Одним из наиболее перспективных направлений в развитии мембранных технологий является разработка мембранных систем на основе совместного использования таких процессов, как микро-, ультра-, нанофильтрации, мембранного биореактора и обратного осмоса. В зависимости от качества исходной воды и требований, которые предъявляются к очищенной воде, для водоподготовки и очистки сточных вод целесообразно использовать интегрированные мембранные методы в технологически обоснованной комбинации.

Поскольку при очистке воды с использованием мембранных технологий возникает проблема образования отложений и обрастания на мембранах, в результате чего повышается трансмембранное давление и уменьшается поток фильтрата, то важным этапом является предварительная подготовка воды для ее последующего кондиционирования мембранным методом. Метод ионообменного умягчения воды на стадии предварительной подготовки используют при содержании в воде ионов жесткости менее 20 мг-экв/дм^3. Поэтому в работе для стабилизационной обработки модельного раствора (Жесткость = 9,0 мг-экв/дм^3, щелочность = 5,0 мг-экв/дм^3, SO_4^{2-} = 570,0 мг/дм^3, Cl^- = 126,6 мг/дм^3, pH = 8,90) было проведено фильтрование через

слабокислотный катионит, вследствие чего были получены слабокислые пермиаты с pH 3,30 – 4,34 и кислотностью до 0,70 мг-экв/дм^3. При проведении обратноосмотического обессоливания воды на мембране Filmtec TW-30-1812-50 было установлено, что селективность по сульфатам и ионам жесткости была на уровне 98-99%, по хлоридам – 83%. Предварительная обработка воды позволяет повысить эффективность процесса и увеличить срок эксплуатации мембран.

Модернизация методики анализа полиароматических углеводородов в коптильных препаратах методом ГЖХ-МС

Гумеров М.Р.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва
ФГБНУ «НИИ питания», лаборатория метаболомного и протеомного анализа, Москва
E-mail: gumerov.mars@gmail.com

В коптильных препаратах, применяющихся для мокрого копчения возможно присутствие полиароматических углеводородов (ПАУ), являющихся продуктом неполного сгорания древесных материалов. Бенз[а]пирен, один из наиболее опасных представителей ПАУ, даже в очень малых количествах обладает ярко выраженными канцерогенными, мутагенными и тератогенными свойствами, поэтому его контроль является важной задачей современной аналитической химии.

В число методов, наиболее подходящих для проведения разделения и количественного определения ПАУ, входит газожидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием, отличающаяся высокой разрешающей способностью и очень низким пределом обнаружения. Анализ проводился на системе: газовый хроматограф «Agilent 7890A» и масс-спектрометрический детектор «MSD 5975» с тройным квадруполем, позволяющий проводить детектирование ионов в режиме MRM.

В работе представлены результаты очистки проб коптильных препаратов экстракцией в четырех системах: вода-гексан, вода-дихлорметан, вода-ДМСО, вода-ацетон-гексан. Так как концентрация ПАУ в препаратах варьируется примерно на уровне 0,1-10 мкг/кг, то целесообразно проводить предварительную очистку проб, дабы уменьшить фоновый шум и понизить предел обнаружения. В связи с этим исследованы способы проведения колоночной хроматографии на силикагеле и окиси алюминия. Также проведена оптимизация процедуры детектирования ионов бенз[а]пирена на основе двух ионов с соотношением m/z равным 252 и 250. и показана неприменимость режима SRM ввиду малой молекулярной массы и концентрации ионов.

В результате обнаружено, что содержание бенз[а]пирена во всех пробах находится в промежутке 0,8-1,9 мкг/кг. С помощью применения системы вода-ацетон-гексан для экстракции и оксида алюминия в колоночной хроматографии достигнут предел обнаружения 0,1 мкг/кг, что на два порядка ниже ПДК и на один порядок ниже, чем предел обнаружения методики ГОСТ Р 51310-99, предназначенной для питьевой воды.

Идентификация минеральных вод методом электрохимической импедансной спектроскопии

Сидельников А.В., Дубровский Д.И., Батыров Т.И.
ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», Уфа
e-mail: du315@mail.ru

В последнее время активно ведутся работы по созданию систем типа «Электронный язык», позволяющих без подробного качественного и количественного анализа устанавливать химическую схожесть между растворами сложного состава. Известны потенциометрические, вольтамперометрические, кондуктометрические мультисенсорные системы, которые используются для установления фальсифицированных продуктов, лекарственных препаратов, классификации и т.п. Развитие этих систем связано с необходимостью повышения чувствительности и разрешающей способности отличать вещества близкой природы в условия многообразия и широкого концентрационного диапазона матричных компонентов.

Мы предлагаем мультисенсорную систему на основе электрохимической импедансной спектроскопии для решения задач идентификации минеральных вод с минерализацией от 0,3 до 13 г/л.

С использованием хемометрического метода проекции на латентные структуры **ПЛС-ДА** в работе изучены возможности импедансной спектроскопии для идентификации и контроля качества минеральных вод различного состава, оптимизированы условия измерений и оценена их воспроизводимость. Регистрация спектров импеданса с последующей хемометрической обработкой экспериментальных данных методом ПЛС-ДА позволила оценить качество воды и ее минерализацию, извлечь не только количественную информацию о содержании катионов металлов и анионов, но идентифицировать состав и природу минеральных вод, их соответствие стандартным образцам.

Особенности определения эфиров *о*-фталевой кислоты в слабоалкогольных напитках

Ермаков А.А., Крылов В.А.
Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: shahunia93@gmail.com

Диалкил-*о*-фталаты нашли широкое применение в качестве пластификаторов полимерных материалов. Подтверждено негативное влияние *о*-фталатов на организм человека. Широкое распространение и токсичность *о*-фталатов делают определение микроколичеств этих веществ весьма актуальным. Определение *о*-фталатов в алкогольных напитках исследовано недостаточно.

Нами разработана методика хромато-масс-спектрометрического определения *о*-фталатов в слабоалкогольных напитках (красное и белое вино, щампанское). Для повышения чувствительности и экспрессности определения использована тонкопленочная капиллярная колонка с толщиной слоя 0.1 мкм. Выявлены источники возможных систематических погрешностей определение *о*-фталатов: поступление их из хроматографической септы, недостаточная чистота растворителя – экстрагента, влияние этилового спирта на экстракцию *о*-фталатов. Для снижения сигнала холостого опыта изготовлена составная септа с центром, содержащим в своем составе меньшую долю пластификаторов. Использован микрошприц с конической заточкой иглы, что позволило значительно уменьшить крошение септы при вводе пробы в прибор. В верхнюю часть лайнера испарителя хроматографа предложено помещение слоя кварцевой ваты, улавливающей остатки частиц септы. Для очистки экстрагента применен метод рэлеевской дистилляции. Все описанные приемы позволили на полтора – два порядка понизить соотношение сигнал/шум и достигнуть пределов обнаружения *о*-фталатов на уровне 10^{-5} мг/л. Проведен анализ реальных образцов слабоалкогольных напитков отечественного и зарубежного производства. Содержание *о*-фталатов составляет 0.06-0.3 мг/л.

Выбор параметров подготовки пробы для парофазного анализа лекарственного растительного сырья

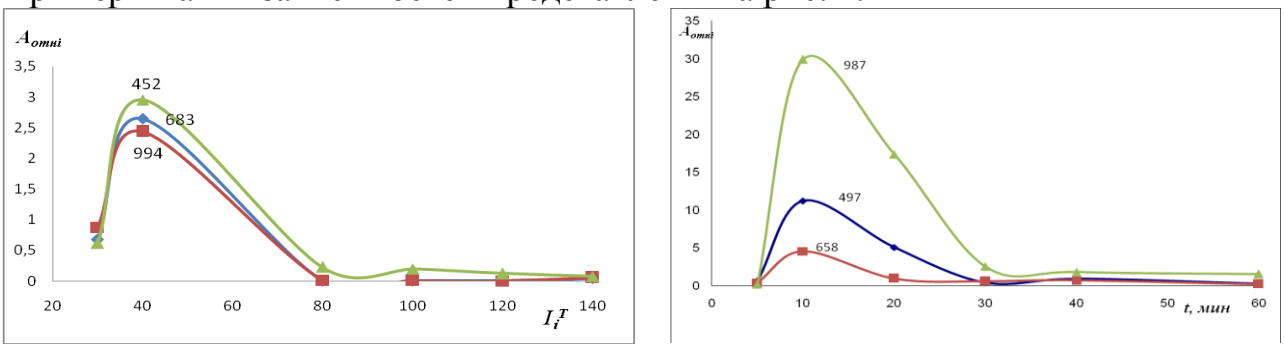
Ермакова Н.В.
Самарский государственный аэрокосмический университет им. академика С. П. Королева (СГАУ), Самара
E-mail: ninocka92@mail.ru

Разработка новых подходов к анализу многокомпонентных смесей летучих органических соединений (ЛОС) в последнее время является актуальной задачей.

Целью работы явилось определение оптимальных условий подготовки пробы лекарственного растительного сырья (ЛРС) календулы лекарственной и

пижмы обыкновенной для парофазного анализа (ПФА). Воздушно-сухое растительное сырье термостатировали 20 – 60 минут при температурах 30 – 140°С, а затем исследовали методом АРП-ГХ-ДИП (хроматограф «Кристалл 5000.2») с использованием капиллярной колонки HP-5 с малополярной 5%-фенил-95%-метилполисилоксановой неподвижной фазой в режиме линейного программирования температуры. По результатам анализа определяли индексы удерживания Ван-ден-Доола и Кратса I_i^T и количественное содержание компонентов в пробе методом внутреннего стандарта: $A_{отн\ i} = A_i/A_{st}$, где A_i – абсолютное значение площади пика исследуемого i-го ЛОС; A_{st} – абсолютное значение площади пика наиболее летучего компонента ЛОС.

Необходимость использования метода внутреннего стандарта вместо привычного метода внутренней нормализации вызвана тем, что при изменении температуры пробы количество анализируемых ЛОС не остается постоянным и достоверность определения необходимой температуры подготовки пробы ЛРС для ПФА снижается. Результаты представлены в виде зависимостей $A_{отн i} - I_i^T$. Примеры таких зависимостей представлены на рис. 1.



а) б)

Рис.1. Зависимость относительной площади пика ($A_{отн i}$) от: а) температуры термостатирования (T, °C); б) времени термостатирования (t, *мин*) для РПФ календулы лекарственной.

Учитывая, что зависимость $A_{отн i} = f(T_{пробы})$ для большинства ЛОС достигает постоянных значений при 80°С, то температура подготовки пробы ЛРС календулы для ПФА выбрана 80°С; время термостатирования 40 минут.

Работа выполнена при поддержке гранта №4.110.2014/к в рамках выполнения госзадания Министерства образования и науки РФ.

Композиционные углеродные адсорбенты для очистки производственных сточных вод

Жумаева Д.Ж., Эшметов И.Д., Агзамходжаев А.А.
Институт общей и неорганической химии АН РУз, г. Ташкент, Республики Узбекистан E-mail: d.jumayeva@mail.ru

Одним из наиболее эффективных методов очистки сточных вод является адсорбционная очистка активными углями. Проведены серии опытов по очистке сточных вод СП ОАО «Андижанкабель» углем марки БСШ и композиционным угольным адсорбентом. Композиционный угольный образец был получен

щелочной обработкой угля марки БСШ известью. Проводили испытание нового композиционного углеродного адсорбента, полученного на основе бурого ангренского угля в процессе адсорбционной очистки сточных вод предприятия.

На основе экспериментальных данных установлено, что исходный ангренский уголь и полученный на его основе композиционный адсорбент позволяют снизить в сточных водах СП ОАО «Андижанкабель» содержание катионов и анионов, а также жесткость воды до нормы ПДК.

Таблица. Результаты лабораторных испытаний адсорбционной очистки сточных вод СП ОАО «Андижанкабель» с композиционным угольным адсорбентом кусковой ангренский уголь марки БПК.

№	Наименование видов загрязнений	Питьевая вода		Сточная вода		Техническая вода	
		Состав воды до очистки, мг/л	Состав воды после очистки, мг/л	Состав воды до очистки, мг/л	Состав воды после очистки, мг/л	Состав воды до очистки, мг/л	Состав воды после очистки, мг/л
1	Кальций	98,4	17,0	100,2	17,6	99,2	17,1
2	Магний	33,7	6,2	38,8	6,6	39,5	5,9
3	Хлориды	40,2	5,4	43,0	5,2	50,8	5,5
4	Сульфаты	69,7	20,6	70,4	20,7	70,9	21,2
5	Нитраты	10,5	1,5	11,8	1,6	10,6	1,4
6	pH	7,0	7,3	7,6	7,5	7,1	7,2
7	CO_2	2,6	Не обн.	2,8	Не обн.	2,5	Не обн.
8	Сухой ост-к	600,0	156,8	651,9	160,8	593,7	160,2
9	Жесткость общая, мг.экв./л	9,1	2,2	9,0	2,3	10,1	2,3

Из таблицы видно, что для сточных вод СП ОАО «Андижанкабель» при использовании композиционного угольного адсорбента содержание катионов Ca^{2+} снижается с 100.2 до 17,6 мг/л, Mg^{2+} – с 38,8 до 6,6 мг/л, а анионов (хлоридов) – с 43,0 до 5,2 мг/л, анионов (сульфатов) с 70,4 до 20,7 мг/л, нитраты с 11,8 до 1,6 мг/л, и соответственно общая жесткость воды падает с 9,0 до 2,3 мг-экв./л.

Изучение реакции комплексообразования меди (II) с 2-гидрокситиолфенолом и его производными в присутствии гидрофобных аминов

Магеррамов А.М.[1], Залов А.З.[2], Вердизаде Н.А.[2]
[1]*Бакинский Государственный Университет, Баку*
[2]*Азербайджанский Государственный Педагогический Университет, Баку*
E-mail: Zalov@mail.ru

Медь относится к числу тех металлов, которые обладают хромофорными свойствами, поэтому среди многочисленных фотометрических методов определения меди имеются как методы, основанные на использовании окрашенных реагентов с хромофорными группами, так и методы, в которых применяют бесцветные реагенты [1]. Представляло интерес исследование взаимодействия меди с 2-гидрок-

ситиофенолом (ГТФ) и его производными (L) {2,5-дигидроситиофенол (ДГТФ), 2-гидрокси-5-хлортиофенол (ГХТФ), 2-гидрокси-5-бромтиофенол (ГБТФ) и 2-гидрокси-5-иодтиофенол (ГИТФ)} в присутствии гидрофобных аминов (Ам). Из Ам использованы анилин (Ан) и N,N-диметиланилин (дАн).

Наилучшими экстрагентами оказались $CHCl_3$, CH_4Cl_2 и CCl_4. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,8-98,4 % меди в виде разнолигандных комплексов (РЛК). Изучение зависимости комплексообразования от pH показало, что оптимальный интервал кислотности, при котором оптическая плотность максимальна и постоянна, находится при pH 2,3- 8,0. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является $(0.8\text{-}1.0)\cdot10^{-3}$ М концентрация L и $(1.0\text{-}1.2)\cdot10^{-3}$ М - Ам.

Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании меди с L и Ам наблюдается при 620-650 нм. Молярные коэффициенты поглощения составляют $(4{,}1\text{-}4{,}3)\cdot10^{4}$. Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методами сдвига равновесия и относительного выхода [Cu:L:Am=1:2:4].

В таблице приведены спектрофотометрические характеристики РЛК меди.

Таблица. Характеристика РЛК меди с L и Ам.

Соединение	pH		λ, нм	$\varepsilon\cdot10^{-4}$	$lgk_{рав.}$	$lgk_{эк}$	$lg\beta_k$	Интервал подчинения закону Бера, мкг/мл
	Образов. и экстрак.	Опт.						
Cu-ДГТФ-Ан	3.4-8.0	3.8-6.5	620	4.3	3.69	9.69	10.67	0,2-20
Cu-ГТФ-Ан	3.0-7.5	3.5-6.0	630	4.2	3.49	9.26	10.28	0,2-20
Cu-ГХТФ-Ан	2.3-6.5	2.6-5.3	650	4.0	3.51	9.31	9.75	0,2-13
Cu-ГХТФ-Дан	2.4-6.6	2.7-5.4	648	4.1	3.57	9.55	9.77	0,2-15
Cu-ГБТФ-Ан	1.9-6.2	2.4-4.8	655	3.8	3.43	9.71	9.45	0,2-15
Cu-ГИТФ-Ан	1.5-5.5	2.1-4.3	660	3.6	3.82	10.26	9.08	0,2-12

Для оценки применимости РЛК для разделения и определения меди изучено мешающее влияние посторонних ионов. Разработанная методика применена для определения меди (II) в разных объектах.

Список литературы

[1] Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.:, Лаборатория знаний. 2007. 711 с.

Применение математического моделирования при оценке состояний почв

Запорожец Ю.А.
Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев
E-mail: z.juli@bigmir.net

Ухудшение общей экологической обстановки в результате антропогенного влияния на окружающую среду и необходимость достаточно точно прогнозировать и принимать оперативные решения по преодолению последствий этого воздействия требуют создания специальных математических

моделей, отражающих происходящие явления в почвах. Полученные с помощью таких моделей результаты помогут спрогнозировать площадь и глубину загрязнения почвенного слоя, изменение концентрации загрязняющих веществ, в сточных водах, с глубиной и ее влияние на состав грунтовых вод.

Процесс моделирования фильтрационного процесса сточных вод в почве сопровождается тяжелыми процессами физико-химического взаимодействия, результатом данного процесса является поглощение компонентов раствора твердой фазой почвенного слоя (сорбция, ионный обмен, засоление, кольматация) или наоборот его обогащение (десорбция, растворение, суффозия) за счет твердой фазы. Подобные эффекты вызывают повышенный интерес, поскольку ведут к фильтрационным аномалиям в поведении системы «жидкость - пористая среда» и выражаются в нелинейности закона фильтрации, определяя специфику рассматриваемого процесса.

Математическое моделирование фильтрационных процессов в почвах широко используется в области нефти- и газодобычи. Вне исследований почвенного слоя остался учет особенностей пористых сред других районов, в которой происходит фильтрация. Таким образом, проблема миграции загрязняющих веществ с поверхности в глубину почв является сегодня весьма актуальной. Для описания процесса миграции загрязненных сточных вод в почвенном слое можно использовать разработанную математическую модель массопереноса загрязняющих веществ [1], которая состоит из уравнения материального баланса, уравнений кинетики. Они решаются с помощью систем дифференциальных уравнений в частных производных второго порядка с переменными коэффициентами. Использование предложенной модели позволяет проанализировать изменение концентрации загрязняющих веществ в сточных водах в ходе фильтрации в разные моменты времени, т.е. получить представление об изменении концентрации примесей в сточных водах в ходе массообменна в почвенном слое.

Список литературы

[1] Бойко Т.В., Запорожец Ю.А. Моделирование массопереноса загрязняющих веществ в почвенном слое // Технологический аудит и резервы производства. Харьков. 2015. №1/3 (21).

Оценка влияния сточных вод на состояние почв в процессе фильтрации

Запорожец Ю.А., Воробьева В.И.
Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев
E-mail: z.juli@bigmir.net

В настоящее время в окружающей среде присутствует большое количество вредных веществ. Пути их попадания и влияние на отдельные ее составляющие отличаются. Процессы поступления и загрязнения вредными веществами поверхностных и грунтовых вод имеют существенную разницу. Так сброс

промышленных или бытовых сточных вод ведет к загрязнению рек и озер. Попадание промышленных стоков в поверхностные воды в ряде случаев ведут к загрязнению почв и грунтовых вод по механизму процесса миграции сточных вод. Таким образом, изучение путей влияния фильтрационных процессов сводится к рассмотрению соответствующих краевых задач фильтрации и конвективной диффузии.

На рис. 1 представлена геометрическая интерпретация расчета изменения концентрации примесей нитрата в сточных водах по разработанной автором модели [1] с учетом особенностей пористой среды и начальной концентрацией примеси нитрата C_0 = 0,8 г/л. Решение проводилось с использованием метода сеток.

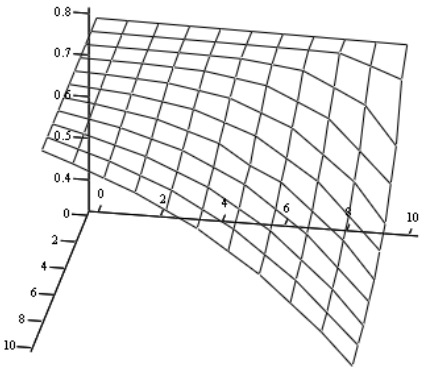


Рис.1 Расчетное распространение примесей в почвенном слое. Показано изменение концентрации примеси нитрата с глубиной за 100 секунд.

Использование математической модели массопереноса загрязняющих веществ в почвенном слое дает возможность оценить влияние техногенной нагрузки на почвы, то есть позволяет спрогнозировать динамику миграции загрязняющих веществ, в процессе фильтрации, учитывая свойства и сложность взаимодействия между сточными водами и почвой.

Список литературы

[1] Бойко Т. В., Запорожец Ю. А. Моделирование массопереноса загрязняющих веществ в почвенном слое // Технологический аудит и резервы производства. Харьков. 2015. №1/3 (21).

Моделирование процессов связывания радионуклидов в условиях окружающей среды

Захарычева Н.С.
НИИ химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород
e-mail: nszakh@rambler.ru

Предупреждение распространения опасных радионуклидов при попадании их в окружающую среду представляет собой важную экологическую задачу. Одним из способов ее решения является включение их в структуру труднорастворимых соединений. С использованием известных функций Гиббса образования урансодержащих соединений состава $A^k(B^VUO_6)_k{\cdot}nH_2O$ и $A^k(HSiUO_6)_k{\cdot}nH_2O$ (A^k –Na, K, Cs, Ca, Mg, Cu, Ba, Sr; B^V –P, As,V) было

проведено термодинамическое моделирование, в процессе которого для рядов уранофосфатов, ураноарсенатов, уранованадатов и ураносиликатов был рассчитан равновесный состав смеси и устанавлено соединение какого металла A^k преобладает в осадке. Кроме часто входящих в состав труднорастворимых соединений катионов Na, K, Mg, Ca, Ba, Pb, Cu, была рассмотрена вероятность включения в их структуру Cs^{137} и Sr^{90} как экологически опасных радионуклидов. В результате проведенного термодинамического моделирования были получены "вытеснительные ряды металлов" для уранофосфатов, ураноарсенатов, уранованадатов и ураносиликатов.

В целом, большей вытеснительной способностью обладают двухвалентные элементы. Показано, что разбавление раствора не оказывает существенного влияния на последовательность включения катионов в структуру труднорастворимых соединений урана, но приводит к большему смещению однозарядных катионов ближе к концу ряда. Полученные данные хорошо согласуются с обобщенными минералогическими наблюдениями и выводами об условиях образования в природе различных ураносодержащих минералов. Например, калий и кальций имеют практически равные шансы образовать уранованадиевый минерал – карнотит и тюямунит соответственно. С учетом того, что калий в грунтовых водах, как правило, преобладает над кальцием, то наиболее распространенным в природе является карнотит, а тюямунит образуется только в зонах с повышенным содержанием кальция. В случае ураносиликатов следует отметить, что минералы ряда уранофана (общая формула $A^k(HB^{IV}UO_6)_k \cdot nH_2O$) образуются раньше, чем представители группы казолита $A^{II}B^{IV}UO_6 \cdot nH_2O$ (A^{II}-Pb, Ba, Sr), что также хорошо согласуется с их большей распространенностью в природе и более мягкими условиями получения синтетических аналогов.

Применение дугового эмиссионного спектрального анализа по методу сухого остатка в анализе объектов со сложной органической матрицей

Зверьков Н.А., Савинов С.С., Дробышев А.И.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
E-mail: s.s.savinov@spbu.ru

Жидкие материалы со сложной органической матрицей, имеющей полимерную природу, широко используются в различных отраслях промышленности. При этом, их микроэлементный состав может оказывать влияние на потребительские свойства (например, пластичность и степень адгезии в случае клеев) или служить критерием экологической безопасности (при использовании полимерных коагулянтов и флокулянтов в очистке сточных вод). Использование таких материалов в медицине также требует анализа на содержание в них тяжелых металлов. Таким образом, обнаружение и

определение концентраций металлов в вязких жидкостях, основу которых составляют органические вещества, является актуальной задачей.

Несмотря на широкий спектр практического применения данных объектов, с точки зрения химического анализа их объединяет одна проблема – наличие сложной органической матрицы, оказывающей первостепенное влияние на ход определения концентраций элементов. Поэтому применение масс-спектральных и оптических спектральных (АЭС и ААС) методов анализа подразумевает трудоемкую пробоподготовку (зачастую с использованием концентрированных минеральных кислот, высоких температур и/или микроволнового излучения), занимающую большую часть исследования и, как правило, являющуюся основным фактором ошибок. Разработка методик, упрощающих данную процедуру, является актуальной в современной аналитической химии.

В данной работе за основу была взята методика атомно-эмиссионного цифрового спектрографического анализа с возбуждением спектра сухого остатка жидких проб в дуге переменного тока. Ее достоинством является возможность прямого (без пробоподготовки) анализа биологических жидкостей с использованием в качестве стандартов водных растворов солей элементов, что было подтверждено на примерах анализа слюны, сыворотки крови. Однако данные образцы обладают более низкими содержаниями органических веществ по сравнению с изучаемыми, в связи с чем целью данной работы является исследование возможности использования указанной методики для проб с органической основой с целью определения их элементного состава в единых условиях.

В докладе рассматриваются различные способы снижения матричного влияния с использованием различных приемов подготовки образцов (исключая классическую «мокрую» минерализацию). В работе также приводятся результаты определения микроэлементного состава серии реальных образцов со сложной органической природой.

При выполнении исследований использовалось оборудование Ресурсного образовательного центра по направлению химия Научного парка СПбГУ.

Разработка методики дугового эмиссионного спектрального анализа сигаретного табака с предварительной минерализацией

Кононов А.С., Савинов С.С., Дробышев А.И.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
E-mail: s.s.savinov@spbu.ru

По данным ВОЗ, за весь XX век табакокурение явилось причиной преждевременной смерти 100 миллионов человек по всему миру и в XXI веке их число возрастёт до миллиарда. Многие знают, какой урон здоровью наносят основные составляющие табака – никотин и смолы. Но помимо них в табаке

содержатся и тяжелые металлы, также приносящие непоправимый вред здоровью. Поскольку табачный дым при курении непосредственно контактирует с легкими, указанные элементы легко проникают в организм человека.

Многие тяжелые металлы, такие как Fe, Cu, Zn, Mo, Cr участвуют в биологических процессах и в определенных количествах являются необходимыми для нормального функционирования растений, животных и человека.

С другой стороны, в избыточных количествах эти элементы отрицательно влияют на развитие организма. Также, некоторые тяжёлые металлы (в частности, Pb, Cd) и их соединения являются канцерогенами и могут накапливаться в органах и тканях, вызывая ряд заболеваний и оказывая губительное воздействие на организм человека. Из вышесказанного следует, что определение в табаке тяжелых металлов является актуальной задачей современной токсикологии.

Такие высокочувствительные и наиболее часто используемые методы, как ААС-ЭТА или АЭС-ИСП требуют сложной пробоподготовки, включающей минерализацию образцов. При этом в литературе встречается большое число существенно различающихся (по продолжительности, используемым реагентам и оборудованию) способов проведения этой стадии.

Целью данной работы является экспериментальное сравнение различных методик мокрой минерализации образцов сигаретного табака, выбор наиболее предпочтительной из них и ее последующая оптимизация с целью определения в получаемых минерализатах тяжелых металлов и других элементов.

Проведены исследования по идентификации элементного состава табака, а также оценка содержания обнаруженных элементов. Для этих целей была использована альтернативная АЭС-ИСП и ААС-ЭТА методика дугового атомно-эмиссионного цифрового спектрографического анализа жидких проб, разработанная ранее в нашей лаборатории и успешно зарекомендовавшая себя в анализе биологических жидкостей.

Проверка правильности методики подтверждена результатами анализа стандартного образца травосмеси.

Часть исследований была выполнена с использованием оборудования Ресурсного образовательного центра по направлению химия Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

Спектрофотометрическое исследование комплексов кобальта (II) с 2,6-дитиол-4-третбутилфенолом и гетероциклическими диаминами

Кулиев К.А.
Азербайджанский государственный педагогический университет, Баку

Кобальт (II) образует с 2,6-дитиол-4-третбутилфенолом (ДТБФ) и гетероциклическими диаминами (Ам) разнолигандные соединения (РЛК) красного цвета. Из гетероциклических диаминов использованы фенантролин (Фен) и батофенантролин (БФен).

Образование РЛК кобальта с ДТБФ и Ам протекает в слабокислой среде (pH=4,5-8,5). В оптимальных условиях при однократной экстракции хлороформом извлекается 98,8 % кобальта (II) в виде РЛК. Для образования и экстракции комплекса кобадьта с ДТБФ и Ам необходимы следующие концентрации растворов: $8\cdot10^{-4}$ М ДТБФ и $6.4\cdot10^{-4}$ М Ам. Максимумы в спектре светопоглощения комплексов Co (II)- ДТБФ-Фен и Co (II)-ДТБФ-БФен находятся при 525 ($\varepsilon=3.25\cdot10^{4}$) и 520 нм ($\varepsilon=3,75\cdot10^{4}$) соответственно. Равновесие при экстракции РЛК устанавливается в течение 5 мин. При слабом нагревании окраска развивается мгновенно. Экстракты устойчивы более 10 суток. Увеличение объема водной фазы до 90 мл практически не влияет на светопоглощение экстрактов.

Молярные соотношение компонентов в молекулах комплексов устанавливали методами прямой линии, сдвига равновесия и относительного выхода. Кобальт (II) образует с гетероциклическими диаминами катионный комплекс состава $Co(Ам)_3^{2+}$. При взаимодействии кобальта с ДТБФ образуется анионные комплексы состава $Co(ДТБФ)_2^{2-}$. Состав РЛК соответствует Co (II) : ДТБФ : Ам = 1 : 1 : 2. Комплексообразующим ионом является Co^{2+}.

Синтезирован и исследован методами химического анализа, термогравиметрии и ИК – спектроскопии комплекс Co(II) с ДТБФ и Фен. Исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 $см^{-1}$, наблюдаемое в спектре ДТБФ и появление в спектрах комплекса Co (II) - ДТБФ - Фен двух полос поглощения, одна из которых смещена в сторону меньших частот, означает, что одна из -SH групп участвует в образовании комплекса. Исчезновение полосы валентных колебаний -OH группы в области 3200-3600 $см^{-1}$ с максимумом при 3460 $см^{-1}$ свидетельствует об участии этой группы в образовании связи с металлом. Обнаружение полос поглощения при 1390 $см^{-1}$ указывает на наличие координированного Фен. Термогравиметрическое исследование комплекса показало, что термическое разложение комплекса протекает в две стадии: при 550-680°C разлагается Фен, а при 640-760°C- ДТБФ. Конечным продуктом термолиза комплекса является Co_2O_3. Произведенные расчеты показали, что РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме (Υ=1,02-1,05).

Устойчивость РЛК значительнее выше, чем устойчивость однородных соответствующих комплексов, причиной может являться образование

пятичленного хелатного цикла и наличие π-дативной связи с амином. При этом электронная плотность донорно-акцепторной связи частично смещается к атомам азота амина, что увеличивает положительный эффективный заряд иона Co (II). Это в свою очередь облегчает взаимодействие с отрицательно заряженным ионом ДФ. В результате такого взаимодействия проявляется энергетический выигрыш при образовании РЛК по сравнению с образованием ОЛК. Согласно принципу соответствия и комплементарности вклад в энергетический выигрыш при образовании РЛК вносит также хелатный эффект и количество образующихся при координации пяти и шестичленных циклов. Таким образом, 2,2- дипиридил и ДФ проявляют очень хорошую совместимость в координационной сфере иона кобальта.

Соблюдение закона Бера наблюдается в интервале концентрации кобальта 0.05-2.8 мкг/мл, что позволяет использовать их для спектрофотометрического определения кобальта. Установлено, что с ДТБФ окрашенные комплексы образуют также ионы V(IV), Cu(II), Mo(VI), Fe(II), Pt(II), Pd(II), Ti(IV), UO_2^{2+} и Ni(II). Избирательность определения существенно увеличивается в присутствии маскирующих реагентов или же при изменении pH среды. На основании полученных результатов разработаны новые экстракционно-спектрофотометрические методики определения кобальта в разных объектах.

Анализ глинисто-минеральной составляющей в отходах калийного производства методом ИК-спектроскопии

Лаевская Е.В., Чередниченко Д.В., Воробьев П.Д., Захаренко Т.В.
Институт общей и неорганической химии
Национальной академии наук Беларуси, Минск
E-mail: layeuskaya@gmail.com

Калийные руды Старобинского месторождения представлены сильвином, галитом и глинисто-минеральной составляющей (ГМС). Технология переработки руды предусматривает извлечение только хлорида калия, а остальные составляющие являются отходами производства. Глиносодержащие отходы, представляющие собой суспензию глины в концентрированном солевом растворе хлоридов калия и натрия, накапливаются в шламохранилищах, галитовые – складируются в отвалы на поверхности земли. Вопросы утилизации и переработки отходов калийного производства приобретают все большую актуальность. При выборе того или иного пути переработки необходимо основываться на характеристике отходов (химический и минералогический состав, физико-химические свойства и т.д.). При установлении химического состава наибольшее затруднение вызывает определение содержания глины в ГМС, поскольку применяемый на данный момент метод (гравиметрический) имеет ряд недостатков: трудоемкость, длительность, большая погрешность. Поэтому поиск экспрессных методов анализа глины в ГМС имеет важное значение.

В данной работе показана возможность использования метода ИК спектроскопии для качественного и количественного анализа глины в продуктах и отходах переработки калийных руд. ИК спектры регистрировали в области 4000–400 $см^{-1}$ на ИК-Фурье спектрометре «Avatar-330 FT-IR» Thermo Nicolet (Nexus) с приставкой диффузного отражения.

Количественный анализ образцов предполагает построение калибровочных графиков с известным содержанием стандартного образца и установку корреляционной зависимости между оптической плотностью и массовой долей нерастворимого остатка. Мы предприняли попытку использовать в качестве стандартного образца глину, выделенную из руды отмыванием и фильтрацией, однако результаты определения отличались от гравиметрического метода. Как вариант решения проблемы выбора стандартного образца построение калибровочного графика проведено с использованием 150 рабочих проб с помощью программного обеспечения TURBO QUANT. Большое количество данных, обработанных с помощью выбранной программы, позволяет усреднить показатели и получить стандартизированный образец сравнения. Показано, что в интервалах концентраций глины от 0,2 до 0,45 %; от 0,45 до 1,0 % и от 1,0 до 1,5 % относительное стандартное отклонение результатов параллельных определений не превышает 0,04; 0,05 и 0,06 %, соответственно. Полученные результаты показали возможность количественного анализа глинисто-минеральной составляющей в продуктах и отходах калийного производства.

Разработка лактатных биосенсоров для анализа неразбавленного пота

Лаптев Г.Ю.
Московский Государственный Университет
имени М.В. Ломоносова, Москва
E-mail: gennadylaptev@gmail.com

Определение лактата в биологических жидкостях является важной задачей для клинической диагностики, так как по содержанию молочной кислоты можно диагностировать гипоксию тканей, а также для спортивной медицины, так как по количеству лактата в крови и поте можно следить за эффективностью тренировок.

Для этого часто используют биосенсоры на основе ферментов, например, лактатоксидазы [1]. Такой датчик с применением берлинской лазури был ранее разработан в нашей лаборатории, обладающий высокой чувствительностью 0,3 $А/М \cdot см^2$ и линейным диапазоном определяемых концентраций от $5 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ М [2].

Концентрация молочной кислоты в поте варьируется от 4 до 78,5 мМ [3]. Поэтому была поставлена задача модифицировать существующие сенсоры таким образом, чтобы диапазон определяемых концентраций сдвинулся в более высокую область. Второй целью данной работы являлась интеграция данных

датчиков в тонкослойную ячейку для измерения пота в режиме реального времени.

В ходе данной работы были подобраны оптимальные условия и состав мембраны, наносимой на планарный электрод, модифицированный берлинской лазурью. Для этого лактатоксидаза была иммобилизована в смешанную мембрану силоксан-МФ4-СК, что позволило ухудшить сродство фермента к субстрату и добиться увеличения кажущейся константы Михаэлиса в 30 раз. Это привело к сдвигу диапазона определяемых концентраций в область от $1\cdot10^{-4}$ до $7\cdot10^{-2}$ М. Разработанный сенсор обладает чувствительностью 1,2 мА/М·см^2 и линейным диапазоном определяемых концентраций от $1\cdot10^{-4}$ до $1\cdot10^{-2}$ М. Биосенсор был встроен в тонкослойную ячейку с капилляром, позволяющую проводить измерения лактата в поте в режиме реального времени.

Список литературы

[1] Karyakin A., Gitelmacher O., Karyakina E. // Anal. Letters. 1994. V. 27. P. 2861-2869.
[2] Karyakin A.A. // Electroanalysis. 2001. V. 13. P. 813-819.
[3] Xia Cai, Jilin Yan, Haihong Chu, Meisheng Wu, Yifeng Tu. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2010. V. 143. P. 655-659.

Влияние терагерцевого излучения на состояние коллагена в животных субстратах

Лузин И.А.[1], Цветков А.И.[2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобочевского, Нижний Новгород*
[2]*Федеральный исследовательский центр ИПФ РАН, Нижний Новгород*
E-mail: vanogreen@mail.ru

Коллаген является основным структурным белком позвоночных и беспозвоночных – это фибрилярный белок, имеющий уникальную правозакрученную трехспиральную структуру [1]. Молекулярная масса нативного коллагена колеблется в зависимости от природы аминокислот и имеет значение, по данным из разных источников, 200-250 кДа. Существуют различные технологии экстракционного выделения коллагена из различного сырья. Методики предполагают обработку кислотами, щелочами, ферментами и органическими растворителями.

Целью данной работы является изучение влияния электромагнитного излучения в диапазоне 0,2-0,5 ТГц на молекулярно-массовые характеристики раствора коллагена в уксусной кислоте. Облучению подвергали исходный материал для выделения коллагена – кожу рыб и раствор коллагена в уксусной кислоте. Из облученной кожи также извлекали коллаген в виде раствора в уксусной кислоте. Затем определяли молекулярно-массовые характеристики.

Молекулярно-массовые характеристики коллагена выделенного из рыбной кожи методом кислотной экстракции уксусной кислотой [2] определены методом гель – проникающей хроматографии на высокоэффективном жидкостном хроматографе фирмы SHIMADZU CTO-20A/20AC (Япония) с программным модулем LC-Solutions-GPC. Разделение проводили на колонке TosohBioscience TSKgel G3000SWxl с диаметром пор 5 мкм. В качестве детектора использовали низкотемпературный светорассеивающий детектор ELSD-LT II. Элюентом служил 0.5 М раствор уксусной кислоты. Количество выделенного коллагена определяли фотометрически по оксипролину, после его кислотного гидролиза [3].

Установлено уменьшение доли высокомолекулярного и возрастание доли низкомолекулярного коллагена. Степень деструкции коллагена зависит так же от мощности излучения.

Список литературы

[1] Dasong L., Guanmian W., Tiancheng L., Jinhua H., Naiyan L., Joe M. R., Peng Z. //Food Chemistry.2015.V.172.P.836–843.

[2] Патент РФ 2567171. Способ получения уксусной дисперсии высокомолекулярного рыбного коллагена.2015.

[3] ГОСТ Р 50207-92. Мясо и мясные продукты. Метод определения L(-)-оксипролина.

Идентификация инсулиновых препаратов с использованием вольтамперометрического «электронного языка»

Максютова Э.И., Яркаева Ю.А., Зильберг Р.А., Ахмадеева Г.Х.
Башкирский государственный университет, г. Уфа
E-mail: elzesha@rambler.ru

В последние годы для установления различий между лекарственными формами стали использоваться методы хемометрики (нейронные сети, главных компонент и др.) [1]. В качестве базового принципа в них рассматриваются схожести и различия между стандартными образцами и идентифицируемыми. Применение вольтамперометрических систем типа “электронный язык”, представляющих собой устройства, состоящие из одного или нескольких индикаторных электродов, с последующей хемометрической обработкой вольтамперограмм с помощью МГК, позволяет решать такие аналитические задачи, как идентификация производителей и контроль качества лекарственных препаратов [2].

В настоящей работе рассмотрены возможности вольтамперометрии применительно к задачам идентификации инсулиновых лекарственных средств (Лантус, Апидра, Новорапид Пенфил, Биосулин Р, Левемир, Новорапид Флекспен) с использованием “электронного языка” на основе модифицированных стеклоуглеродных электродов. Из рис. 1 видно, что

инсулины определенным образом группируются на плоскости главных компонент, образуя, таким образом, подобие облаков. Доля объясненной дисперсии составляет более 80%. Предложенная мультисенсорная система чувствительна к составу лекарственных форм инсулина, что позволяет надежно их различить.

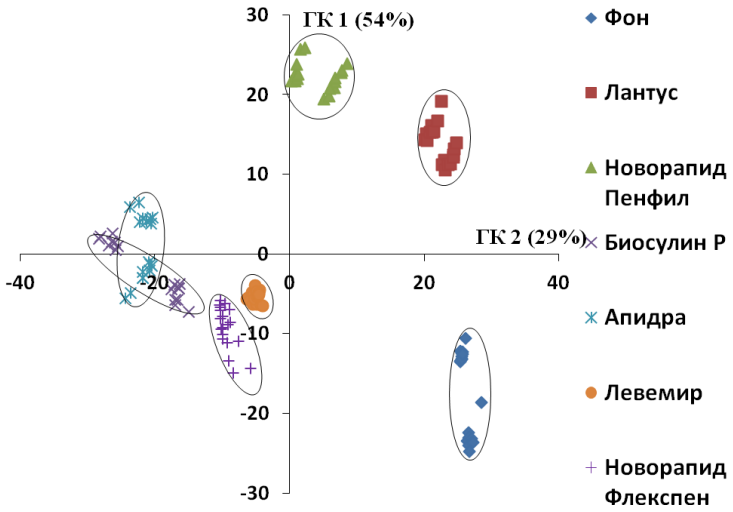


Рис. 1. График счетов МГК-моделирования линейных вольтамперограмм лекарственных форм инсулина.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: грант № 15-03-01388-а.

Список литературы

[1] Brereton R. G. Chemometrics: data analysis for the laboratory and chemical plant. Chichester, West Sussex, England: John Wiley, 2003. 489 p.
[2] Sidelnikov A.V., Zilberg R.A., Yarkaeva Yu.A., Maistrenko V.N., Kraikin V.A. // J. Anal. Chem.. 2015. V. 70, N 10. P. 1261-1266.

Газохроматографическое определение сложных эфиров ортофосфорной кислоты

Мешергуй А., Смирнова Л.В., Крылов В.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: amalfatroucha@gmail.com

Эфиры ортофосфорной кислоты (хлортрипропил-, трибутил-, триизобутил-, дибутилфенил-, трифенил-, дикрезилфенилфосфат и др.) используются как пеногасители в красках, эмульсиях, клеях, в качестве антифрикционных добавок к машинным маслам, антипиренов, пластификаторов, компонентов гидравлических жидкостей, гербицидов, синтетических моющих средств, экстрагентов для извлечения редких металлов.

Столь широкое применение эфиров ортофосфорной кислоты привело к загрязнению данными веществами окружающей среды, в том числе объектов гидросферы. Гигиенические нормативы лимитируют содержание эфиров ортофосфорной кислоты в воде на уровне $1\cdot10^{-2}$ – $4\cdot10^{-4}$ мг/л. Для определения столь низких концентраций необходимо использовать высокочувствительные аналитические методы.

Нами разработана методика газохроматографического определения сложных эфиров ортофосфорной кислоты в *n*-гексане и четыреххлористом углероде, которые могут быть применены в качестве экстрагентов при концентрировании алкиларил-*о*-фосфатов из воды.

Хроматографическое разделение примесей проводили в капиллярной колонке HP-5ms (30 м x 0.25 мм x 0.25 мкм), для регистрации примесей использовали высоко чувствительный пламенно-фотометрический детектор. Для снижения пределов обнаружения примесей исследовали введение больших проб (1-20 мкл) в капиллярную колонку.

Установлено формирование м-образных пиков примесей, что связано с образованием дополнительной неподвижной фазы анализируемой основой (*n*-C_6H_{14}, CCl_4) в условиях паров, близких к пересыщенным.

Исследовано влияние температуры хроматографической колонки на формирование м-образных пиков. Показано, что повышение начальной температуры колонке до 80°С и более резко снижает пересыщение паров основы и устраняет образование м-образных пиков.

Достигнуто полное разделение всех исследованных веществ.

Пределы обнаружения примесей в *n*-гексане и четыреххлористом углероде составили $(1–6)\cdot10^{-11}$ г.

Изучение протолитических свойств бис-азокрасителей, имеющих в составе структурные фрагменты фенола и резорцина

Наумова Н.А., Гапеева В.А., Кудрявцева Т.Н., Лозинская Е.Ф.
Курский государственный университет, Курск
E-mail: naumova.natalia2014@mail.ru

В настоящее время азокрасители нашли широкое промышленное и лабораторно-практическое применение. Использование их как кислотно-основных индикаторов обусловлено возникновением при депротонизации молекул нескольких хинон-гидразонных таутомерных форм, отличающихся характером светопоглощения в видимой части спектра, а следовательно окраской.

Представителями данной группы соединений, в которых в качестве азосоставляющих выступают фенол и резорцин, являются 6, 6´-(этен-1, 2-диил)бис(3-((4-гидроксифенил)диазенил)бензолсульфонат) натрия (R_1)и 6, 6´-(этен-1, 2-диил)бис(3-((2, 4-дигидроксифенил)диазенил)бензолсульфонат) натрия (R_2).

Для изучения протолитических равновесий в водном растворе снимали спектры в УФ и видимой части спектра серии растворов бис-азореагентов с концентрацией $5{,}2*10^{-6}$ моль/дм^3, различной ионной силой 0,01, 0,05 и 0,1 моль/дм^3, задаваемой добавлением стандартного раствора хлорида калия, и меняющимся pH в диапазоне от 2 до 13, который создавали с помощью ацето-аммонийных буферных растворов.

Выбор длины волны для расчета констант осуществляли по кривой зависимости оптической плотности от pH, так чтобы разница оптических плотностей кислотной и основной форм была максимальной. Для R_1– 390 нм, а для R_2 – 500 нм и 590 нм. Экстраполяцией значений условных констант депротонизации на нулевую ионную силу растворов рассчитаны термодинамические константы депротонизации (табл. 1).

Таблица 1. Константы депротонизации R_1 (390 нм) и R_2 (500нм и 590нм), P=0,95, n=3

Азокраситель	K_1	pK_1	K_2	pK_2
R_1	$(2{,}19\pm0{,}16)*10^{-9}$	8,66±0,64	-	-
R_2	$(7{,}08\pm0{,}25)*10^{-8}$	7,15±0,25	$(6{,}76\pm0{,}48)*10^{-14}$	13,17±0,98

Можно предположить, что рассчитанные константы K_1 характеризуют ионизацию –OH группы фенольных фрагментов азокрасителей, для таких ионов можно предположить существование двух хинон-гидразонных таутомерных форм. K_2 характеризует депротонизацию водорода, уходящего от –OH группы, находящейся в орто-положении к азо-группе R_2. Ее ионизация происходит при относительно высокой концентрации гидроксид-ионов в растворе, т.к. этот протон дополнительно удерживается внутримолекулярной водородной связью азотом азогруппы, с образованием шестичленного цикла хиноидной структуры резорцинового фрагмента.

Особенности определения ультранизких концентраций диалкил-*о*-фталатов в воде

Нестерова В.В., Крылов В.А.
Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: ragy100@yandex.ru

Определение ультранизких концентраций диалкил-*о*-фталатов весьма актуально, так как показано негативное воздействие этих соединений на организм начиная с области ультранизких концентраций. Тем не менее диалкил-*о*-фталаты имеют широкое применение и распространенность в окружающей среде.

Наиболее чувствительный метод, с помощью которого определяют диалкил-*о*-фталаты – это хромато-масс-спектрометрия с предварительным жидкофазным микроэкстракционным концентрированием. Для многих опубликованных работ по определению диалкил-*о*-фталатов характерна

недостаточная проработка метрологического аспекта анализа, а также обоснованное подтверждение правильности полученных результатов.

В настоящем исследовании разработан высокочувствительный метод хромато-масс-спектрометрического определения диалкил-*о*-фталатов в воде с жидкофазным микроэкстракционным концентрированием с ультразвуковым эмульгированием экстрагента. Снижение пределов обнаружения примесей достигнуто за счет полноты извлечения аналитов и увеличения объема дозируемого в прибор экстракта.

Также в работе выявлены возможные источники систематических погрешностей определения диалкил-*о*-фталатов. Поступление дибутилфталата и бис(2-этилгексил)фталата из хроматографических септ может до 1000 раз превышать значение их хромато-масс-спектрометрического предела обнаружения. Недостаточная чистота растворителей может приводить к завышению результатов определения на 2-3 порядка. Заниженные результаты определения *о*-фталатов в воде могут быть связаны с их гидролизом во время хранения.

Предложены способы устранения и учета систематических погрешностей: хранение анализируемых водных образцов не более трех суток с момента отбора пробы; использование низкофоновой хроматографической септы Agilent P/N 5183-4757-S в сочетании с относительно низкой температурой испарителя (170 °C) или бессепторной насадки Merlin; хранение водных образцов в стеклянных ампулах с притертыми стеклянными или фторопластовыми пробками. Для очистки исходных растворителей предложен метод рэлеевской дистилляции со скоростью испарения растворителя $n \cdot 6 \cdot 10^{-4}$ г·см$^{-2}$·с$^{-1}$, позволяющий получать растворители с содержанием примесей ниже $(1\text{-}4) \cdot 10^{-3}$ мг/л.

Достигнуты пределы обнаружения на уровне $4 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ мг/л. Расширенная неопределенность результатов определения находится в интервале 18.4 – 24.4 %.

Изотопный анализ высокообогащенного тетрафторида кремния-28 методом ИСП МС высокого разрешения

Отопкова П.А.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых Российской академии наук, г. Нижний Новгород
E-mail: otopkova@ihps.nnov.ru

Кремний является одним из самых распространенных химических элементов, широко используемым в полупроводниковой технике. Высокообогащенный, химически чистый монокристалл ^{28}Si рассматривается, как материал для создания нового эталона массы и уточнения числа Авогадро. В качестве рабочего газа для центрифужного разделения изотопов кремния используется SiF_4. Высокие требования к изотопной чистоте ^{28}Si ставят задачу

контроля изотопного состава кремния на всех стадиях технологической цепочки конверсии тетрафторида кремния в монокристаллический ^{28}Si.

ИСП МС является универсальным методом, позволяющим контролировать изотопный состав кремния в растворах. Для обогащенного кристаллического ^{28}Si разработана методика прецизионного изотопного анализа на многоколлекторном ИСП МС [1]. Изотопный анализ высокообогащенного $^{28}SiF_4$ на серийных газовых масс-спектрометрах требует модернизации приборов с заменой всех кремнийсодержащих элементов.

Цель работы - разработка методики изотопного анализа кремния-28 в виде $^{28}SiF_4$ методом ИСП-МС высокого разрешения. Проведены исследования по переводу проб в раствор, влиянию кислот (рис. 1) и матричного элемента на аналитический сигнал.

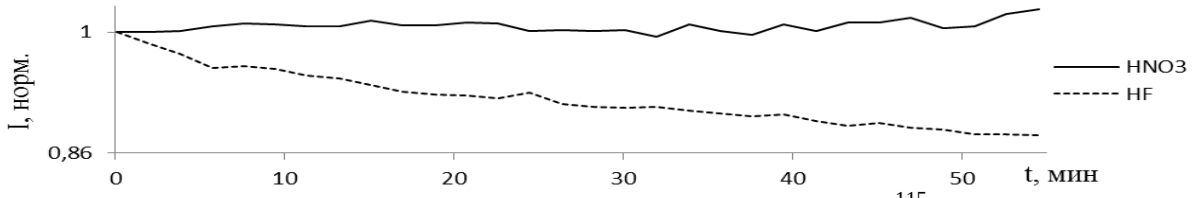


Рис.1 Влияние кислот на аналитический сигнал ^{115}In.

Установлено, что в присутствии азотной кислоты интенсивность сигнала во времени заметно не меняется. Добавление фтороводородной кислоты, так же как и повышение содержания матричного элемента, приводит к снижению интенсивности сигнала во времени. Что объясняется образованием диэлектрического слоя фторида никеля на конусах и объемного заряда в интерфейсе масс-спектрометра.

Список литературы

[1] Pramann A., Rienitz O., Schiel D., Güttler B. and Valkiers S. Novel concept for the mass spectrometric determination of absolute isotopic abundances with improved measurement uncertainty: III. Molar mass of silicon highly enriched in 28Si.// Int. J. Mass Spectrom. 2011. v.305. №1. pp. 58-68.

Хромато-масс-спектрометрическое определение эфиров *о*-фталевой кислоты в безалкогольных напитках

Пичужкина Ю.А., Крылов В.А., Мосягин П.В.
Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия k658995@mail.ru

В настоящее время широкую популярность на потребительском рынке приобретают различные безалкогольные напитки. Наиболее популярным видом этой продукции является газированный лимонад. В последние годы значительное внимание уделяется определению *о*-фталатов. Нежелательность присутствия *о*-фталатов в безалкогольных напитках связана их воздействием на

организм человека ввиду канцерогенных и эстрогенных свойств. Поступление их в организм приводит к возникновению раковых опухолей, заболеваниям печени, почек, репродуктивных органов. *о*-Фталаты – это весьма распространенные токсиканты. Их появление в безалкогольных напитках связано с поступлением из пластифицированных полимерных уплотнений, тары и трубопроводов. *о*-Фталаты химически не связаны с полимерным материалами и поэтому могут переходить в напитки из упаковочных материалов. Поэтому вопрос высокочувствительного определения этих примесных веществ в безалкогольных напитках очень важен.

В настоящей работе впервые в России разработано высокочувствительное хромато-масс-спектрометрическое определение *о*-фталатов в безалкогольных напитках (газированный лимонад) с использованием микроэкстракционного концентрирования с ультразвуковым эмульгированием экстрагента.

Высокая эффективность концентрирования достигнута за счет диспергирования экстрагента в микрокапли размером 0.01 – 0.1 мкм. В качестве экстрагента использован экологически безопасный углеводород – гексан. Определение примесей проводили с использованием хромато-масс-спектрометра Thermo Finnigan Focus DSQ II в режиме селективного ионного мониторинга и применением кварцевой капиллярной колонки с химически привитой поли(5% дифенил, 95% диметил)силоксановой неподвижной фазой – DB-5MS (30м×0.25мм×0.1 мкм). Достигнуты коэффициенты концентрирования *о*-фталатов в интервале от 20 до 200, пределы обнаружения токсикантов составили от $6\cdot10^{-5}$ до $8\cdot10^{-6}$ мг/л. Эти значения находятся на уровне лучших мировых достижений. Проведен анализ реальных образцов газированного лимонада («Волжанка Аромат Барбарис», «Pepsi Light Zero Sugar», «Тархун»). Обнаруженное содержание дибутилового и бис(2-этилгексилового) эфира *о*-фталевой кислоты составило от $(2.0\pm0.4)\cdot10^{-4}$ до $(1.5\pm0.4)\cdot10^{-2}$ мг/л.

Определение зависимости эффективности связывания серы от времени процесса десульфуризации дымовых газов

Плашихин С.В., Семенюк Н.В.
Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт", Киев
E-mail: plashihin@rambler.ru

Для расчета зависимости эффективности связывания серы от времени процесса десульфуризации дымовых газов применяется следующая формула:

$$\frac{dx}{d\tau} = C_0 k(1-x) \qquad (1)$$

где C_0 - содержание диоксида серы, мольные доли; k - константа скорости химической реакции; x - эффективность связывания серы, доли; τ - время протекания реакции.

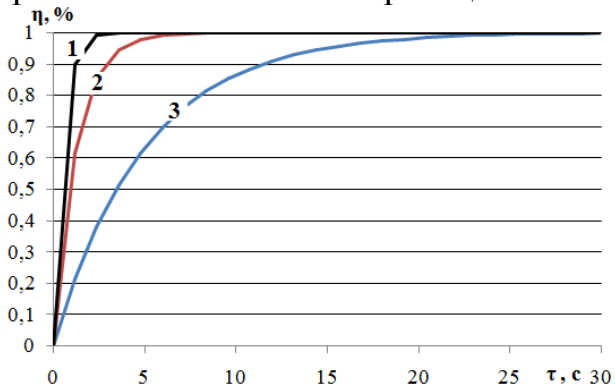
Данная зависимость справедлива для процессов десульфуризации дымовых газов с коэффициентом избытка извести ≥ 2.

Константа скорости рассчитывается следующим образом [1]:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}} \qquad (2)$$

где k_0 - константа, определяется экспериментальным путем, и находится в пределах $7 \cdot 10^5 \ldots 19 \cdot 10^6$; E - энергия активации; R - постоянная газовая; T - температура газа.

По результатам расчета (для температуры дымовых газов 180 ^{0}C) была построена зависимость (рис.1), из которой можно определить эффективность связывания серы, зная время процесса десульфуризации дымовых газов и константу скорости протекания химической реакции.



1 - k=24·10^3; 2 - k=374; 3 - k=47

Рис. 1. Зависимость эффективности связывания серы от времени протекания процесса.

Список литературы

[1] Семиохи И.А., Страхо Б.В., Осипо А.И. // Кинетика химически реакций: Учеб. пособие. - М.: Изд-во МГУ 1995. - 351 с.

Хроматографическое определение офлоксацина в моче на принципах автоматизированной микроэкстракции из гомогенного раствора

Почивалов А.С., Вах К.С., Тимофеева И.И.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
E-mail: alexpochival@bk.ru

В аналитической практике для повышения чувствительности и селективности анализа широкое распространение получила жидкостная микроэкстракция, которая позволяет сократить расход органических растворителей и объем отходов по сравнению с традиционной жидкостной экстракцией. Новым направлением в жидкостной микроэкстракции является микроэкстракция из гомогенного раствора. Принцип данного метода заключается в применении экстрагента, который способен «переключаться»

между гидрофильной и гидрофобной формой при определенных условиях. В качестве таких экстрагентов обычно используются различные амины и амидины.

В данной работе был изучен микроэкстракционный процесс, основанный на «переключаемых» свойствах жирных карбоновых кислот, которые в щелочной среде переходят в ионную (гидрофильную) форму, а при подкислении – в гидрофобную. В качестве модельного аналита был выбран антибиотик фторхинолонового ряда – офлоксацин.

На первой стадии к пробе добавляли раствор карбоната натрия, благодаря чему жирная кислота полностью диссоциировала, переходя в гидрофильную форму, образовывался гомогенный раствор. Затем в полученный раствор вносили раствор серной кислоты, в результате чего одновременно протекало два процесса: (1) образование микрокапель экстрагента (извлекающих аналит), протекающее за счет перехода гидрофильной формы в гидрофобную, (2) выделение пузырей углекислого газа, ускоряющих массообмен и разделение фаз.

Разработанный метод был автоматизирован и применен для хроматографического определения офлоксацина в моче (рис. 1). При оптимальных условиях градуировочный график линеен в диапазоне от 0,03 до 3 мкМ, предел обнаружения составил 0,01 мкМ.

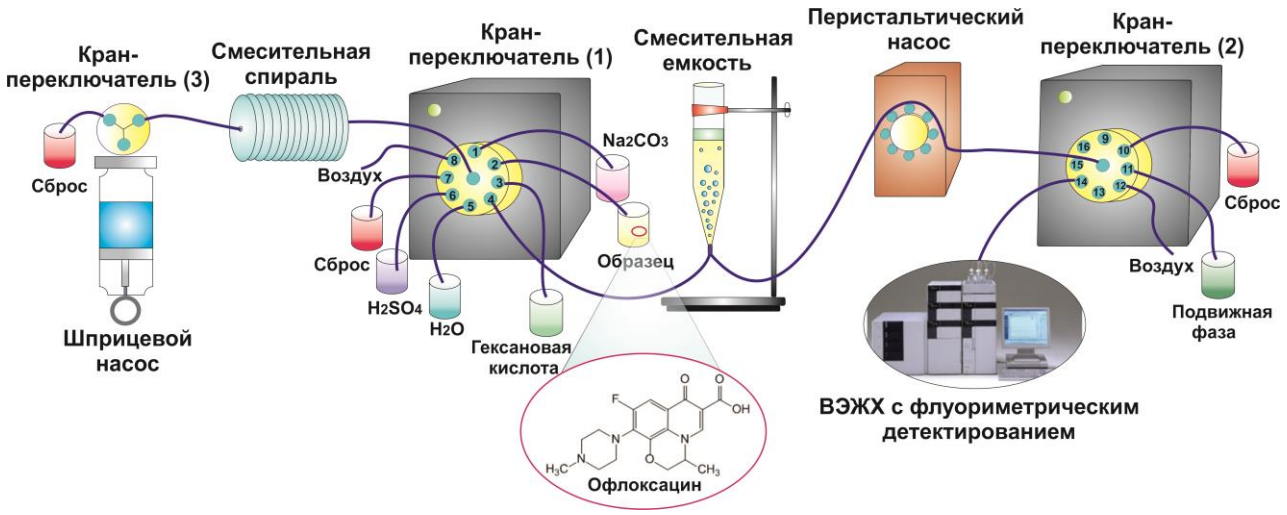


Рис. 1. Схема хроматографического определения офлоксацина в моче на принципах автоматизированной микроэкстракции из гомогенного раствора.

Исследование проведены с использованием оборудования Ресурсного центра СПбГУ «Методы анализа состава вещества». Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку (проект №16-33-00037-мол_а).

Фракционирование асфальтенов нефти Приобского месторождения

Рыскулова Г.Р., Серебренников Д.В., Ширяева Р.Н.
Башкирский Государственный Университет
E-mail: gryskulova@bk.ru

Асфальтены являются смесью наиболее тяжелых гетероароматических соединений дисперсных систем нефтей. Асфальтены обладают сложным строением и свойствами, которые вызывают трудности при добыче, транспортировке и переработке тяжелого нефтяного сырья. Для оптимизации добычи нефти необходима информация о составе и свойствах асфальтенов, которые могут привести к образованию отложений [1,2].

Объектом исследования являлись асфальтены, выделенные н-гептаном из нефти Приобского месторождения SARA методом. Нефть характеризуется высоким содержанием парафинов (60,14 % масс.), ароматических углеводородов (26,51% масс.), асфальтенов (3,7 % масс.), смол (9,65 % масс.). Асфальтены разделяли на фракции смесями растворителей гептан : толуол в соотношениях 1:1, 2:1, 1:2, 0:1. Сорбентом служил силикагель марки АСК (зернение 0,25-0,40 мм). Полученные фракции анализировали методом ИК спектроскопии. Выход фракций асфальтенов представлен в таблице, из которой следует, что в структуре асфальтенов преобладает нерастворимая в органических растворителях V фракция.

Таблица. Выход асфальтенов.

Объект	Выход асфальтенов, % масс.
Фракция I (гептан : толуол 1:1)	14,90
Фракция II(гептан : толуол 2:1)	2,87
Фракция III(гептан : толуол 1:2)	4,53
Фракция IV (толуол)	5,19
Фракция V (нерастворимый остаток)	72,51

Установлено, что III фракция асфальтенов имеет блестящую кристаллическую форму. Вероятно, эта фракция ответственна за образование отложений в нефтепроводах.

По данным SARA анализа рассчитывали коллоидную устойчивость (КУ) нефти к осаждению асфальтенов: $КУ=\frac{ароматические\ углеводороды+смолы}{насыщенные\ углеводороды+асфальтены}$.

Коллоидная устойчивость нефти составляет 0,57.

Таким образом, из полученных результатов можно заключить, что Приобская нефть является нестабильной системой.

Список литературы

[1] Абдрафикова И.М., Каюкова Г.П., Вандюкова И.И. и др. Микроэлементный состав продуктов фракционирования асфальтенов из природных битумов пермских отложений Татарстана // Материалы Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2011».Уфа.2011.С. 225-227.
[2] Ханова Г.А., Шафигуллина Д.И., Ширяева Р.Н. Фракционирование асфальтенов и исследование их состава на примере нефти Оренбургского месторождения // Материалы Всероссийской молодежной конференции «Достижение молодых ученых: химические науки». Уфа. БашГУ. 24-25 мая 2015г.

Оценка степени энергетической неоднородности поверхности мезопористого сорбента MCM-41 и его модифицированных аналогов

Салихова Г.Р., Сухарева Д.А., Гуськов В.Ю., Кудашева Ф.Х.
Башкирский государственный университет, Уфа
guzelka_s93@mail.ru

Поверхность большинства сорбентов неоднородна по своей структуре. Это приводит к отсутствию воспроизводимости сорбционных характеристик между различными партиями сорбентов и неудовлетворительному массообмену. Представляет интерес создание сорбентов с однородной поверхностью, что позволит табулировать их сорбционные характеристики. На настоящий момент отсутствуют данные о степени энергетической неоднородности поверхности MCM-41 и его модифицированных аналогов.

Актуальной задачей является изучение функций неоднородности поверхности исходного MCM-41 и его модифицированных метильными и фенильными группами аналогов. В дальнейшем такое исследование позволит определить оптимальный способ модифицирования, понижающий полярность поверхности, при этом не нарушающий однородную структуру высокоупорядоченного силикагеля.

В качестве объекта исследования был взят MCM-41 (Sued-Chemie, Germany). Для устранения излишней гидрофильности осуществлена прививка триметилхлорсилана (MMet) и дихлорометилфенилсилана (MDC) на неорганическую поверхность MCM-41. Исследование проводилось методом обращенной газовой хроматографии в режиме конечной концентрации на хроматографах «Агат» и «Цвет 500М» с детекторами по теплопроводности. Объём вводимой пробы варьировался от 0.02 до 30 мкл.

Из хроматограмм были рассчитаны значения удельных удерживаемых объемов (V_g). Для оценки однородности использовался метод асимптотически корректной конденсационной аппроксимации. В её основе лежит описание локальной изотермы адсорбции через так называемую конденсационную изотерму. Использование адсорбатов, способных к неспецифическим взаимодействиям (гексана), а также участвовать в образовании водородных связей и способного к индукционным и ориентационным взаимодействиям (бутанол) позволяет дифференцировать сорбционные центры и различать геометрическую и химическую неоднородность поверхности сорбента. Равенство нулю функции неоднородности исходного MCM-41 в случае использования н-гексана позволило подтвердить геометрическую однородность мезопористого сорбента MCM-41. В результате прививки триметилсилана к поверхности MCM-41 его однородная структура практически не нарушается, а после модифицирования фенильными группами поверхность становится неоднородной.

Точное решение для мембранного потенциала твердоконтактного ион-селективного электрода

Селезенев Р.В.[1], Кантор Г.Я.[1,2]
[1]Вятский государственный гуманитарный университет, Киров
[2]Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
E-mail: romanselezenev@gmail.com

На основании предположения, что электродный потенциал твердоконтактного ион-селективного электрода формируется в толще мембраны самосогласованным электрическим полем, можно получить точное аналитическое решение дифференциального уравнения второго порядка, описывающее зависимость электродного потенциала от концентрации потенциалопределяющего иона и толщины мембраны: $\varphi = \varphi_0 - 2\frac{RT}{ZF}\cdot \ln\cos\frac{ZFhC_1}{2RT}$, где φ – электродный потенциал, φ_0 – составляющая электродного потенциала, не зависящая от концентрации электролита, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, Z – зарядовое число иона, F – число Фарадея, h – толщина мембраны, C_1 – наименьший положительный корень уравнения $\frac{C_1^2}{\cos^2\frac{ZFhC_1}{2RT}} = \frac{2RT}{\varepsilon\varepsilon_0}\cdot\alpha M$, где ε_0 – электрическая постоянная, ε – диэлектрическая проницаемость материала мембраны, M – молярная концентрация потенциалопределяющего иона, α – коэффициент межфазного распределения.

На рис. 1 представлено семейство рассчитанных электродных характеристик, близких к характеристикам, которые традиционно описываются уравнением Нернста, но при этом хорошо воспроизводящих экспериментально наблюдаемое отклонение зависимости потенциала от нернстовской при низких концентрациях иона.

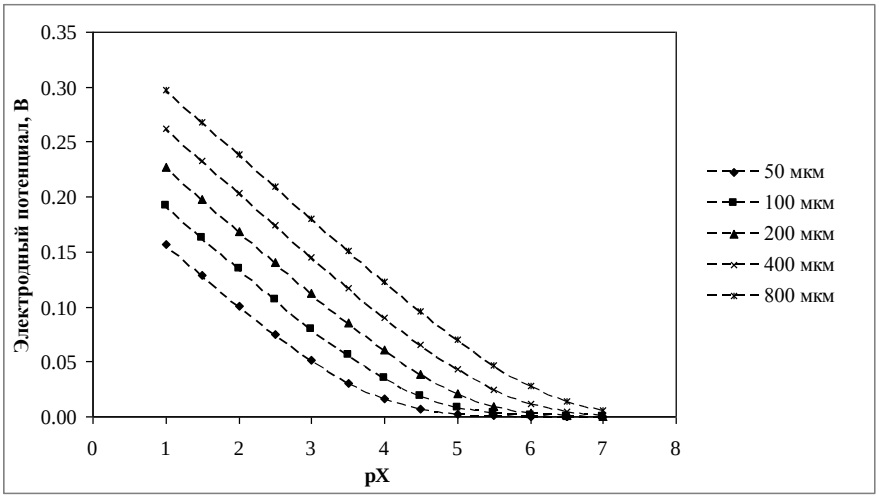


Рис. 1. Расчётная зависимость электродного потенциала от концентрации однозарядного катиона при различной толщине ионоселективной мембраны

Определение содержания полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в тяжелых фракциях нефтепродуктов

Сёмина Е.А.[1], Севериновская Е.Ю.[2], Венкова С.И.[1]
[1]*Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение лицей №38, Нижний Новгород*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*

Полиароматические углеводороды (ПАУ) являются компонентами многих промышленных смесей, продуктов и полупродуктов на их основе (например, в пеках, битумах, тяжелых нефтяных фракциях, нефтяном масле-наполнителе, используемом при производстве шин и добавляемом в состав каучука, и др.). Вследствие высокой канцерогенной и мутагенной активности ПАУ включены в перечень приоритетных загрязнителей окружающей среды, некоторых видов продуктов питания [1]. Учеными из Всемирной организации здравоохранения доказана связь между загрязнением окружающего воздуха и ростом риска возникновения широкого спектра заболеваний, таких как заболевания дыхательных путей и болезней сердца [2]. В современных зарубежных нормативах выделены 8 приоритетных ПАУ (хризен, бенз(а)антрацен, бенз(b)флуорантен, бенз(j)флуорантен, бенз(k)флуорантен, бенз(е)пирен, бенз(а)пирен, дибенз(а,h)антрацен), содержание которых нормируется такими документами как ЕС 552/2009 и ЕС 1272/2013 не должно превышать 10 мг/кг. Таким образом, задача измерения ПАУ является очень востребованной.

Для количественного определения содержания ПАУ в нефтяном масле-наполнителе провели ряд подготовительных мероприятий, включающих в себя: подготовку и анализ калибровочных растворов на газовом хромато-масс-спектрометре, идентификацию компонентов, определение времени удерживания каждого ПАУ, расчет относительных коэффициентов чувствительности. Непосредственно перед анализом провели подготовку образца методом колоночной хроматографии на силикагеле. Анализ пробы проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии в режиме селективного ионного детектирования.

В ходе работы установлено, что исследованный образец содержит 0,04 мг/кг бенз(а)пирена, а сумма 8 ПАУ составляет 1,49 мг/кг. Таким образом, исследуемое масло-наполнитель удовлетворяет европейским требованиям безопасности и является канцерогенно-безопасным.

Список литературы

[1] А. Крылов, Е. Лопушанская, А. Александрова, Л. Конопелько. Определение полиароматических углеводородов методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии с изотопным разбавлением (ГХ/МС/ИР). Аналитика – №3 - 2012 – стр. 6-16.

[2] K. Straif, A. Cohen, J. Samet. Air Pollution and Cancer. IARC Scientific Publication No. 161 – 177 p.

Оценка качества результатов измерения pH с помощью портативного pH-метра

Сорокин П.А.[1], Абражеев Р.В.[2]
[1] *Школа юного исследователя Института прикладной физики РАН, Нижний Новгород*
[2] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*
E-mail: petrucho1999@yandex.ru

pH - основной контролируемый показатель качества вод. От значений pH зависит не только пригодность водоёма для жизни животных и растений, но и применение воды в различных областях технологии и быта. В связи с этим данный показатель широко применяется в разного рода экспертизах по оценке состояния водных экосистем и возможности употребления различных напитков [1-3].

Измерение pH может быть проведено как дорогими стационарными приборами, так и портативными устройствами, не прошедшими официальной сертификации. Однако во втором случае встает вопрос о качестве полученных результатов, поэтому цель данной работы состояла в оценке качества результатов измерения pH с помощью портативного pH-метра.

Объектами анализа выступили природные и технологические жидкости, предметом - значение pH исследуемых образцов.

На первом этапе работы провели серию измерений pH образцовых буферных растворов с титульными значениями pH соответственно 4.01 (гидротерефталат калия) и 6.86 (дигидрофосфат калия) с помощью стационарного и портативного pH-метров. Измерения для каждого pH метра осуществляли в пятикратно, каждый раз отмывая электроды в дистиллированной воде до постоянного pH. Затем с помощью простого теста Стьюдента проверили, являются ли полученные значения pH буферных растворов и их титульные величины частью одной генеральной выборки.

Провели калибровку обоих pH-метров с использованием стандартных буферных растворов, получив таким образом прямую, отражающую зависимость результатов исследований от истинных значений pH. Измерения pH с помощью стационарного и портативного pH-метров также проводили у образцов минеральных вод и газированных напитков. Измерения в каждом случае также проводили пятикратно.

Сопоставили полученные с помощью портативного и стационарного pH-метров значения pH для каждого из анализируемых объектов, используя модифицированный тест Стьюдента. Проверили, являются ли частью одной генеральной выборки (для каждого отдельного объекта исследования) выборки результатов исследований, полученных на портативном и на стационарном pH-метрах.

На протяжении двух месяцев проводили мониторинг pH реального объекта - воды в бассейне реки Старка, протекающей на территории Советского и Нижегородского районов г. Нижнего Новгорода. Заборы проб проводили каждую неделю.

На основе полученных статистических данных можно сделать вывод о сопоставимости показаний стационарного и портативного pH-метров: полученные значения pH в исследуемых выборках являются части одной генеральной выборки.

Мониторинг pH воды в бассейна реки Старка показал динамичность, широкую вариативность данного показателя при переходе из зимнего сезона в весенний. Такое явление может быть связано с изменением процессов жизнедеятельности у обитающих в исследуемом водоеме организмов в течение указанного периода.

Список литературы

[1] Дамаскин, Б.Б. Основы теоретической электрохимии. / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирилна. – 2-е изд., испр. и перераб. – М.: Химия, КолосС, 2006. – 672 с.

[2] Казаков, А.В. Основы автоматики и автоматизации химических производств. Учебное пособие / А.В. Казаков, М.В. Кулаков, Ю.К. Мелюшев. – Москва: Машиностроение, 1970. – 376 с.

[3] Алимарин, И.П. Практическое руководство по физико-химическим методам анализа. / И.П. Алимарин, В.М. Иванов. – Москва: Изд.-тво МГУ, 1987. – 208с.

Пределы обнаружения при изотопном анализе обогащенных стабильных изотопов железа методом ИСП-МС высокого разрешения

Стешин М.О.

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

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

E-mail: maksimka_tan@yahoo.com

Изотопы железа используются в науке, медицине, ядерной промышленности. Так ,^{54}Fe используется качестве для детекторования нейтронов и получения изотопов ^{55}Fe и ^{55}Co, применяемых в медицине. Изотоп ^{57}Fe железа широко используется в спектроскопии Мёссбауэра и в ЯМР-спектроскопии, а также как изотопный маркер при изучении метаболизма железа в организме. ^{58}Fe используется для получение сверхтяжёлых ядер и в медицине.

Изотопный состав железа определяют методами масс-спектрометрии с термической ионизацией или с ионизацией в индуктивно связанной плазме (ИСП-МС).

Определение изотопов ^{54}Fe и ^{58}Fe затруднено наличием изобарных наложений от изотопов ^{54}Cr и ^{58}Ni. Для их раздельного определения требуются приборы с разрешением более 30 000. Поэтому при исследовании изотопного состава в геохимии и медицине в большинстве работ ограничивались измерением изотопных отношений $^{57}Fe/^{56}Fe$. В случаях определения изотопного состава природного железа в присутствии примесей хрома и никеля, поправки на их вклад в интенсивности массовых линий железа ^{54}Fe и ^{58}Fe могут быть рассчитаны из интенсивностей других изотопов хрома и никеля. При изотопном анализе обогащенных изотопов железа, получаемых разделением в газовых центрифугах в виде карбонила железа, введение таких поправок затруднено, т.к. изотопный состав примесей может быть смещен относительно природного.

Целью работы является нахождение пределов обнаружения при изотопном анализе обогащенных изотопов карбонильного железа.

Использование в ИСП-МС режима среднего разрешения (4000) позволяет исключить полиатомные наложения при определении изотопов железа. Для снижения влияния изобарных наложений проводили химическое отделение железа от примесей хрома и никеля, основанное на выпадении в осадок гидроксида железа (III) и образовании растворимых аммиакатов хрома(VI) и никеля. Cr переводили в высшую степень окисления, добавляя к аммиачным растворам H_2O_2. Методом центрифугирования проводили отделение гидроксида железа от маточного раствора, после чего осадок промывали смесью водного раствора аммиака и пероксида водорода и растворяли в азотной кислоте. Это позволило снизить содержание примеси никеля в модельных смесях на два порядка и таким образом повысить предел обнаружения ^{58}Fe.

Полярность поверхности модифицированного метильными и фенильными группами адсорбента МСМ-41 по данным газовой хроматографии

Сухарева Д.А., Салихова Г.Р., Гуськов В.Ю., Кудашева Ф.Х.
Башкирский государственный университет, Уфа
E-mail: suhareva470@mail.ru

Для силикагелей мешающим свойством является их излишняя гидрофильность. Для её устранения применяется дериватизация поверхности различными неполярными группами. Представляет интерес оценить эффективность такой дериватизации в случае перспективного адсорбента высокоупорядоченного МСМ-41. В работе осуществлена сравнительная оценка

полярности модифицированного метильными и фенильными группами и немодифицированного MCM-41 относительно неоднороднопористого силикагеля С-120.

В качестве объекта исследования был взят адсорбент MCM-41 (Sued-Chemie, Germany). Для изменения гидрофобно-гидрофильного баланса сорбента осуществляли прививку к неорганической поверхности упорядоченного MCM-41 триметилхлорсилана (ТМХС) (Aldrich) и дихлорометилфенилсилана (ДХМФС) (Aldrich). Полярность поверхности сорбентов изучалась методом обращённой газовой хроматографии. Удельные удерживаемые объёмы (V_g^0, мл/г) определялись в режиме бесконечного разбавления проб на хроматографе «Цвет 500М» с детектором по теплопроводности на колонке размером 300*3мм, при скорости газа-носителя азота 30 мл/мин. Все сорбенты кондиционировались при температуре 170°С.

Для оценки полярности изучаемых адсорбентов строилась зависимость ΔF адсорбции от поляризуемости н-алканов. Из зависимости рассчитывалась энергия неспецифических взаимодействий (ΔF^{disp}) для полярных тест-адсорбатов. Энергия Гельмгольца специфических взаимодействий (ΔF^{spec}) определялась как разность общей энергии и энергии неспецифических взаимодействий. Вклад индукционных, ориентационных и донорно-акцепторных взаимодействий в ΔF^{spec} оценивался методом линейного разложения энергии адсорбции.

В работе подтверждена меньшая полярность MCM-41 относительно коммерчески доступных силикагелей (на примере С-120). Образцы MMet и MDC являются более неполярными, чем исходный адсорбент, причём первый несколько менее полярен, чем MDC. Снижение полярности в результате модифицирования в основном обусловлено ослаблением индукционных и ориентационных взаимодействий. Спирты сохраняют способность к образованию водородных связей с поверхностью модифицированных образцов.

Очистка воды от нитратов при использовании методов ионного обмена

Трус И.Н., Гомеля Н.Д., Грабитченко В.Н., Воробьева В.И.
Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт», Киев, Украина
E-mail: inna.trus.m@gmail.com

Важной экологической проблемой является загрязнение водного бассейна. Следует отметить, что уже сегодня в промышленных регионах население потребляет воду с высоким уровнем солей. Одной из достаточно серьезных проблем, требующих немедленного решения, является загрязнение воды нитратами вследствие как антропогенных, так и природных факторов [1]. Концентрация нитратов превышает допустимый уровень, поэтому для

водообеспечения населения качественной водой необходимо разработать эффективные методы очистки от данных анионов. Также высокие концентрации данных загрязнителей приводят к эвтрофикации водоемов, которые являются источниками водоснабжения населения. Анализ исследований показывает, что существующие на сегодня методы очистки воды имеют ряд недостатков. Поэтому достаточно перспективным методом очистки воды от нитратов является ионный обмен, поскольку он является достаточно простым и недорогим способом, к которому не предъявляются жесткие условия предварительной подготовки воды.

Процессы очистки воды от нитратов изучали при использовании высокоосновного анионита АВ-17-8 в Cl^- форме объемом 10 см^3 (рис. 1). Концентрация нитратов в модельном растворе составила 3,2 мг-экв/дм^3. Было установлено, что полная обменная динамическая емкость анионита составляет 1,027 г-экв/дм^3, что является весьма удовлетворительным показателем.

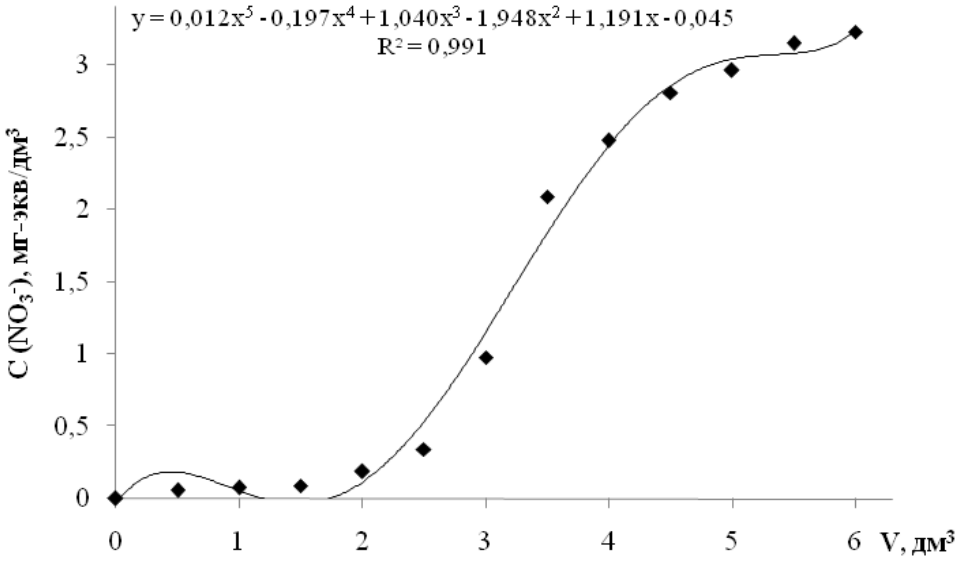


Рис. 1. Зависимость сорбции нитратов на анионите АВ-17-8 в Cl^- форме.

Для комплексного решения задачи очистки воды от нитратов с получением полезных продуктов необходимо было разработать методы регенерации данного ионита. При проведении регенерации использовали растворы хлорида аммония, что позволяет получить нитрат аммония, который является минеральным удобрением.

Список литературы

[1] Kathryn B. Piatek, Myron J. Mitchell, Steven R. Silva, Carol Kendal // Water, Air, and Soil Pollut. 2005. 165, № 1–4. P. 13–35.

Определение матричного и примесного состава халькогенидных стекол системы мышьяк – сера методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

Фадеева Д.А.
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН, Нижний Новгород
E-mail: atstsky@yandex.ru

Халькогенидные стекла системы As–S являются перспективными объектами оптического материаловедения. Характеристики стекол зависят от содержания матричных компонентов и примесей. В настоящее время практически отсутствуют методы определения, широкого круга примесей с низкими пределами обнаружения и макрокомпонентов с высокой точностью в высокочистых халькогенидных стеклах. Содержание макрокомпонентов в стеклах обычно определяют методами рентгенофлуоресцентного и рентгеноспектрального анализа. Данные методы требуют идентичных анализируемым пробам наборов образцов сравнения, приготовление которых является трудоемкой сложной задачей. Поэтому актуальной является разработка новых методик определения макрокомпонентов и примесей в халькогенидных стеклах.

Цель работы – разработка методик АЭС-ИСП определения широкого круга примесей с низкими пределами обнаружения и макрокомпонентов с высокой точностью в высокочистых стёклах As-S. Выбор метода обусловлен следующим: 1) возможность одним методом получать информацию о матричном составе и примесях; 2) возможность анализа малых навесок проб (1–100 мг), что важно для дорогостоящих стёкол со смещённым изотопным составом; 3) возможность использования образцов сравнения в виде растворов, которые намного легче приготовить, чем твердые образцы сравнения сложного состава.

Ввиду сравнительно слабых матричных помех для АЭС-ИСП определения примесей в стеклах в плазму распыляли растворы проб с высоким содержанием матричных элементов – 0.1 г/мл. Отсутствие значимых спектральных интерференций позволило матричные помехи учитывать методом добавок, а в растворы контрольного опыта не вводить матричные элементы. Выбраны аналитические линии и условия анализа для определения примесей в стеклах As–S до 10^{-7}–10^{-5} % мас.

При определении матричных компонентов методом АЭС-ИСП градуировочную зависимость строили в относительных концентрациях. Градуировочные растворы готовили с использованием навесок элементарных As и S чистотой 5*N*. Данные подходы позволяют определять матричные компоненты в стеклах As–S с относительной погрешностью не более 0.002 – 0.005, что не уступает рентгеновским методам.

Фотометрическое редокс-определение токсичных оксогалогенов и оксоформ биогенных селена и иода в питьевой воде

Фадеева Е.В., Елипашева Е.В., Орлова К.А., Наянова Ю.В.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: lenochka_nayanov@mail.ru

Токсичные оксоанионы хлора и брома содержатся как в рекомендуемых наиболее "безопасных" дезинфицирующих гипохлоритных растворах, так и в обеззараженной хлорирующими реагентами и (или) озоном питьевой воде. Биологически активные оксосоединения селена и иода представляют собой миграционные формы жизненно необходимых элементов в природных источниках. Контроль за содержанием указанных загрязнителей и биогенов в питьевой воде различного происхождения является важной задачей аналитической химии.

Целью исследования являлось изучение реакционной способности ряда фотометрических редокс- индикаторов (метиленовый голубой, вариаминовый синий, индигокармин, сафранин Т) по отношению к экологически проблемным ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^-, ClO_4^-, BrO_3^- -ионам, а также биогенным ионам SeO_3^{2-}, SeO_4^{2-}, IO_3^-, IO_4^-. На этой основе разработан комплекс унифицированных методик избирательного фотометрического определения низких содержаний указанных аналитов.

Научная новизна заключается в обосновании моделей взаимодействия в предлагаемых новых реакционных системах, содержащих окислители: оксоанионы галогенов и селена разной степени окисления – с одной стороны, и деструктивные фотометрические индикаторы – с другой. Установлены закономерности, позволяющие прогнозировать предельные возможности рекомендуемых методик для решения конкретных прикладных задач.

Теоретическая и практическая значимость состоит в том, что выполнены теоретические расчеты, подтвержденные экспериментальными данными, свидетельствующие о причинах формирования аналитического сигнала. Предлагаемый алгоритм проведения фотометрических определений, обеспечивающий высокоточностные характеристики анализа, является унифицированным по отношению к природной или питьевой воде, обработанной дезинфицирующими хлорсодержащими реагентами и (или) озоном. По сравнению с известными фотометрическими способами пределы обнаружения аналитов уменьшены на 1 -2 порядка, избирательность анализа увеличина в 50 – 100 раз.

Выполнен эколого-аналитический мониторинг содержания контролируемых токсичных и биогенных анионов в бутилированной питьевой воде, в воде централизованного водоснабжения, артезианских скважин и родников.

Вольтамперометрическая идентификация β – блокаторов с использованием модифицированного полиариленфталидами стеклоуглеродного электрода

Хаблетдинова А.И., Яркаева Ю.Н., Зильберг Р.А.
Башкирский государственный университет, Уфа
E-mail: ZilbergRA@yandex.ru

Одним из перспективных подходов для создания высокочувствительных и специфичных к определяемым компонентам мультисенсорных систем является модифицирование электродной поверхности токопроводящими полимерными пленками, содержащими специфические функциональные группы [1]. Введение таких модификаторов не только увеличивает пределы обнаружения за счет концентрирования определяемого вещества на электроде, но и повышает селективность сигнала при использовании мультисенсорных систем. В последнем случае модификаторы обеспечивают возможность получения различных сигналов-откликов, обработка которых методами хемометрического анализа (SIMCA и МГК) позволяет идентифицировать многокомпонентные системы, например, такие как лекарственные препараты.

Нами показано, что трехэлектродная мультисенсорная система содержащая полиариленфталиды (рис.1) в качестве модификаторов позволяет с высокой степенью достоверности идентифицировать действующие вещества относящиеся к классу β-блокаторов в лекарственных формах антиаритмических препаратов а также различать их по фирме производителю.

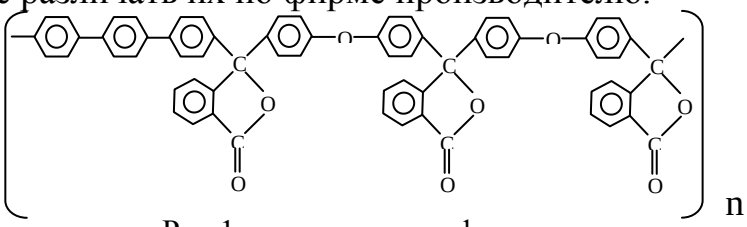


Рис.1 структура модификатора

Хемометрическая обработка вольтамперометрических данных анализа амиодарона, анаприлина, атенолола, метопролола и сотагексала с использованием предложенной мультисенсорной системы методами SIMCA-классификации позволяет распознавать антиаритмические препараты на основе различных действующих веществ со степенью достоверности не ниже 70%. При этом использование модификаторов позволяет проводить анализ лекарственных веществ без предварительной пробоподготовки и концентрирования. Важным достоинством нашей системы является возможность идентификации и распознавания не только самих лекарственных препаратов, но и фирм производителей. В последнем случае минимальная степень достоверности составляет 67%.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: гранта № 15-03-01388-а.

Список литературы

[1] Будников Г. К., Евтюгин Г. А., Майстренко В. Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии биологии и медицине. // М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. - 2009. – С.415.

Идентификация дженериков и оригинальных фармацевтических препаратов с использованием вольтамперометрического «электронного языка»

Хаблетдинова А.И., Зильберг Р.А., Яркаева Ю.Н., Сидельников А.В.
Башкирский государственный университет, Уфа
E-mail: ZilbergRA@yandex.ru

Действующее вещество дженериков полностью соответствует действующему веществу оригинальных препаратов, как по физиологической активности, так и по своим побочным эффектам. Однако, сопоставление терапевтической эффективности оригинальных препаратов и соответствующих дженериков в виде готовых лекарственных форм, показывает, что последние могут уступать оригиналу по эффективности и также имеют побочные эффекты, отсутствующие в случае оригинала. Подобное расхождение возможно из-за различного качественного и количественного состава вспомогательных компонентов лекарственного препарата, а так же из-за содержащихся примесей.

Для надежного установления качества дженериков необходим анализ не только действующего вещества, но и многофакторный анализ вспомогательных компонентов. В этой связи разработка экспресс-методов идентификации и контроля качества дженериков и оригинальных лекарственных препаратов на основе модифицированных вольтамперометрических мультисенсорных систем «электронный язык» является актуальной задачей.

В данной работе предложен новый подход к решению проблем сравнительной оценки и идентификации β-адреноблокаторов на основе бисопролола различных производителей. Он заключается в применении вольтамперометрического «электронного языка» на основе модифицированных полиариленфталидными (ПАФ) полимерными пленками стеклоуглеродных электродов. Отклики таких электродов (перекрестная чувствительность) по-разному зависят от природы и содержания электроактивных соединений и неэлектроактивных веществ в анализируемом препарате. При этом природа и состав исследуемого объекта оказывают влияние не только на величину регистрируемого тока, но и на форму вольтамперограмм.

Для оценки схожести и различий между вольтамперограммами проводили их моделирование с помощью метода главных компонент. Идентификация фармацевтических препаратов, отличающихся составом вспомогательных веществ, с использованием трехфакторных образов (регистрация вольтамперограмм на трех модифицированных ПАФ электродах) позволяет существенно повысить процент правильно распознанных образцов по сравнению с регистрацией вольтамперограмм только на одном электроде. Предложенная вольтамперометрическая система типа «электронный язык» чувствительна к составу таблетированных лекарственных форм, что позволяет различать дженерики и оригинальные лекарственные препараты бисопролола, выпускаемые различными фирмами с вероятностью не ниже 90%.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: гранта № 14-03-97067-р_поволжье_а.

Исследования влияния отвержденной эпоксидной смолы на биологическую активность почвы

Чухланова Н.В
Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых (ВлГУ), Владимир

В настоящее время полимерные композиции находят применения практически во всех областях народного хозяйства страны. Кроме того, что данные материалы используется повсеместно в бытовом обиходе человека, полимерные композиции находят применение в машиностроении, авиации, судостроении и пр. Мало подверженные биодеструкции, они могут оказывать серьезное негативное влияние на экологическое состояние почв.

Разработанный нами метод определения токсичности испытуемых компонентов полимерных композиций при внесении их в почву средней полосы представляет собой анализ свободных и связанных аминокислот каждого образца, добавленного в грунт, на UV/VIS спектрофотометр Unico 2800, до и после нахождения данных образцов в почве весь вегетационный период.

Биологическая активность почвы определялась по изменению содержания растворимых аминокислот в процессе прорастания в исследуемых образцах почвы семян гороха. Было сделано предположение, что более токсичные образцы будут замедлять биологические процессы в почве. Так как количество аминокислот является функцией содержания биологических объектов, то в целом предложенная методика является весьма удобной для установления точных значений биологической активности.

Для анализа влияния компонентов полимерных композиций на биологическую активность почвы, в качестве испытуемых образцов были использованы отвержденные эпоксидные смолы. Так же в качестве эталонных аминокислот были использованы: триптофан, треонин и тирозин.

Проведенные исследования спектров поглощения аминокислот показали, что наиболее чувствительной к данному методу является ароматические производные – тирозин и триптофан. С учетом того, что их количество всегда прямопропорционально протеиновой биомассе, то по их изменению можно с достаточной достоверностью судить о биологической активности почвы. Однако этот метод будет приемлем исключительно для тех случаев, когда почва с семенами в процессе эксперимента изолируется от окружающей среды. В противном случае, растворимые аминокислоты могут вымываться при поливе, искажая результаты эксперимента.

Как показали результаты исследований, введение в почвы тонкодисперстных полимеров во всех случаях приводит к снижению содержания аминокислот и протеинов по сравнению с контрольным образцом почвы без протеина.

Электроокисление инсулина на модифицированных полиариленфталидами стеклоуглеродных электродах

Яркаева Ю.А., Максютова Э.И., Зильберг Р.А., Ахмадеева Г.Х.
Башкирский государственный университет, г. Уфа
E-mail: julijajarkaeva05@gmail.com

Инсулин до настоящего времени служит радикальным, а в большинстве случаев единственным средством для поддержания жизни и трудоспособности больных сахарным диабетом, который находится на 3-м месте после сердечно-сосудистых и онкологических заболеваний. Сегодня стараются применять только инсулины высокой степени очистки. В связи с этим необходимо достаточно быстро выявлять поддельные препараты, применение которых может стоить больному жизни.

Обычно для определения инсулина используют иммуно-, радиоиммуноанализ спектрофотометрию, хроматографию. Известны также электрохимические методы определения инсулина [1]. Электрохимические методы характеризуются высокой чувствительностью и селективностью, простотой инструментального оформления, умеренной стоимостью, портативностью.

В настоящей работе проведен вольтамперометрический анализ инсулиновых лекарственных средств (Лантус, Апидра, Новорапид Пенфил, Биосулин Р, Левемир, Новорапид Флекспен) на модифицированных полиариленфталидами стеклоуглеродных электродах. Установлено, что оптимальными условиями для проведения электрохимического анализа инсулина на предложенных электродах является скорость развертки потенциала 1 В/с, pH исследуемого раствора 6,86 (фосфатный буфер KH_2PO_4 + Na_2HPO_4 в качестве фонового электролита), время накопления 60 секунд. Пик окисления инсулина наблюдается при потенциале 0,95 В.

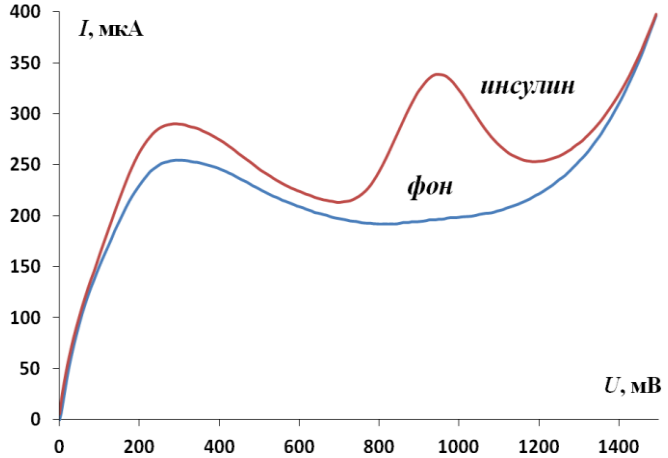


Рис. 1. Линейные вольтамперограммы инсулина на фоне фосфатного буферного раствора

Работа выполнена при поддержке РФФИ: грант № 14-03-97067-р_поволжье_а.

Список литературы

[1] Терентьева С.В., Матолыгина Е.М., Аптекарь В.Д. и др. // Химико-фармацевтический журнал. 2004. Т.38. №7. С. 54-56.

СЕКЦИЯ 4
Теоретическая и квантовая химия, фотохимия и спектроскопия

Энергия инкапсулирования метана в гидратные оболочки, состоящие из различного числа молекул воды

Барашкова А.В.
Ивановский государственный университет, Иваново

В настоящее время в качестве вероятной причины изменения климата рассматривается увеличивающийся выброс метана в атмосферу, при этом значительная роль в этом процессе отводится выбросу метана из мелководных газовых гидратов восточносибирского шельфа. Сведения о стабильности, физико-химических свойствах и структуре кристаллических метановых гидратов важны для моделирования возможных последствий «метановой катастрофы». В настоящей работе рассмотрено изменение энергии инкапсулирования метана в зависимости от размеров гидратной оболочки.

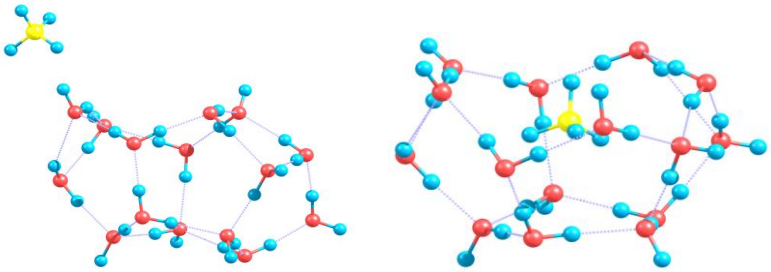


Рис. 1. Оптимизированная структура кластера $CH_4 \cdot 15H_2O$ (B3LYP-слева, B97D-справа).

С помощью двух функционалов B97D и B3LYP метода DFT (базис 6-311++G(2d,2p)) было определено геометрическое строение, энергия образования, средняя энергия водородных связей для водных кластеров nH_2O и клатратов $CH_4 \cdot nH_2O$, содержащих разное число молекул воды. Два функционала приводят к принципиально разным выводам о взаимодействии метана с гидратной оболочкой (B97D – взаимодействие метана и каркаса носит характер притяжения, B3LYP – характер отталкивания), в результате чего возникают различные структуры клатратов при последовательном удалении молекул воды из исходного гидратного каркаса $20H_2O$ в форме додекаэдра. Расчеты с функционалом B97D прогнозируют, что метан остается в окружении гидратной оболочки даже в клатрате $CH_4 \cdot 15H_2O$, хотя энергия инкапсулирования уменьшается от -5.5 до -0.8 ккал/моль с уменьшением числа молекул воды от 20 до 15 в гидратной оболочке, в то время как функционал B3LYP определяет, что CH_4 инкапсулирован в гидратные оболочки больших размеров с n = 20, 19, 18, и выталкивается из гидратных оболочек, состоящих из меньшего числа молекул H_2O с n=16, 15 (рис.). Полученные результаты

показывают, насколько выводы теоретического моделирования процессов выхода метана из гидратных оболочек зависят от выбора метода расчета.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 15-43-03003_р_центр_а) под руководством проф., д.х.н. Гиричевой Н.И.

Исследование колебательно-вращательного спектра германа, обогащенного изотопом ^{76}Ge (88%)

Вельмужова И.А.[1], Распопова Н.И.[2]
[1]*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН, Нижний Новгород*
[2]*Томский политехнический университет, Томск*
E-mail: Irina.Velmuzhova@bk.ru

Исследованы ИК спектры германа, обогащенного изотопом ^{76}Ge (88.1 об. % $^{76}GeH_4$, 11.5 об. % $^{74}GeH_4$, 0.07 об. % $^{73}GeH_4$, 0.17 об. % $^{72}GeH_4$, 0.12 об. % $^{70}GeH_4$) в диапазоне волновых чисел от 700 до 4250 см$^{-1}$ со спектральным разрешением 0.003 см$^{-1}$. Для измерений использовали вакуумируемый ИК Фурье-спектрометр Bruker IFS 125, оснащенный оптической ячейкой длиной 20 см с окнами из поликристаллического CVD-ZnSe и многоходовой кюветой с длиной оптического пути, изменяемого в интервале 0.75–9.25 м. Давление германа в измерительной системе изменяли от 0.01 до 600 мм рт.ст. в зависимости от интенсивности линий в исследуемом спектральном диапазоне. Давление внутри спектрометра было ниже 0.02 мм.рт.ст.

Параметры линий (центральная частота и интенсивность) определялись математической подгонкой по методу наименьших квадратов суммы контуров Фойгта к экспериментальным спектрам. Идентификация наблюдаемых в спектре линий осуществлена с помощью метода комбинационных разностей. На основании построенного эффективного гамильтониана, учитывающего взаимодействие между различными колебательными состояниями, был получен набор из 66 и 41 спектроскопических параметров для молекул $^{76}GeH_4$ и $^{74}GeH_4$ соответственно. Это позволило смоделировать наблюдаемые спектры возбужденных колебательно-вращательных состояний молекулы $^{76}GeH_4$ (3600 линий) с точностью $1.81\cdot10^{-4}$ см$^{-1}$ и молекулы $^{74}GeH_4$ (1500 линий) с точностью $2.05\cdot10^{-4}$ см$^{-1}$ в спектральных диапазонах 700–1050 см$^{-1}$ (полосы ν_1, ν_3) и 1900-2300 см$^{-1}$ (полосы ν_2, ν_4).

Спектры высокого разрешения изотопных модификаций германа $^{76}GeH_4$ и $^{74}GeH_4$ получены впервые и имеют важное фундаментальное значение. Они могут использоваться в спектроскопических базах данных для воспроизведения спектров высокого разрешения изотопных модификаций германа по ограниченному числу параметров. С применением полученных результатов могут быть рассчитаны термодинамические функции изотопных разновидностей германа методами статистической термодинамики для установления влияния изотопного эффекта на термодинамические свойства веществ.

Прогнозирование адсорбционной способности 2-изопропил-5-метилфенола на основе квантово-химических расчетов

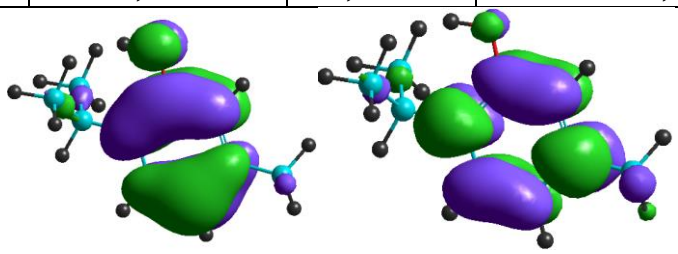
АникееваА.А.[1], Воробьева В.И.[1], Чигиринец Е.Э.[1], Скиба М.И.[2], Трус И.Н.[1]
[1] *Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Киев, Украина*
[2]*Государственное высшее учебное заведения «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепропетровск, Украина*
E-*mail: viktorkathebest@yandex.ru*

К настоящему времени накоплен большой опыт квантово-химических расчетов, адсорбционной способности органических соединений на поверхности металлов, с целью прогнозной оценки их ингибирующей эффективности. При этом защитную эффективность органических соединений можно также оценить по электронным характеристикам исследуемых структур Поэтому в работе проведены расчеты энергетических параметров молекулы для прогнозирования адсорбционной способности, а как следствие и ингибирующей эффективности.

В качестве объекта исследования было рассмотрено соединение класса монотерпеновых фенолов – 2-изопропил-5-метилфенол. Квантово-химические расчеты молекулярных диаграмм проводили по программе *HyperChem Version Professional Release 6.03*. (рис.1). Энергетические характеристики молекулы представлены в табл. 1.

Таблица 1. Энергетические параметры молекул сиреневого альдегида на основе квантово-химических расчетов.

2-изопропил-5-метилфенол	E *ВЗМО*	E *НСМО*	ΔE=E*(ВЗМО)*-E(*НСМО)*
	-9,2620	0,20128	9,4632



а б

Рис. 1. Графическое представление электронной и орбитальной плотностей молекулярных орбиталей по данным квантово-химических расчетов.

В молекуле реакционными центрами являются также атом кислорода гидроксильной группы и частично атомы углерода ароматического кольца, которые имеют наиболее негативный заряд и сосредотачивают на себе волновую функцию. Таким образом, возможна и планарная адсорбция молекулы на поверхности металла. Расчет показал высокую электронную плотность ВЗМО на гидроксильной группе, что характерно для активных нуклеофильных центров.

Спектральные свойства растворов и жидкофазных систем металлофталоцианинов

Воронина А.А., Вашурин А.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
E-mail: voroninaaa@inbox.ru

В работе рассмотрен вопрос управления ассоциативным равновесием мономер – ассоциат для водорастворимых фталоцианинов кобальта (рис.1) за счет молекулярного комплексообразования с бидентатными лигандами – пиразином, 1,4-диазабицикло[2.2.2]октаном (DABCO) и 3-хунклидинолом в водных и водно-этанольных средах.

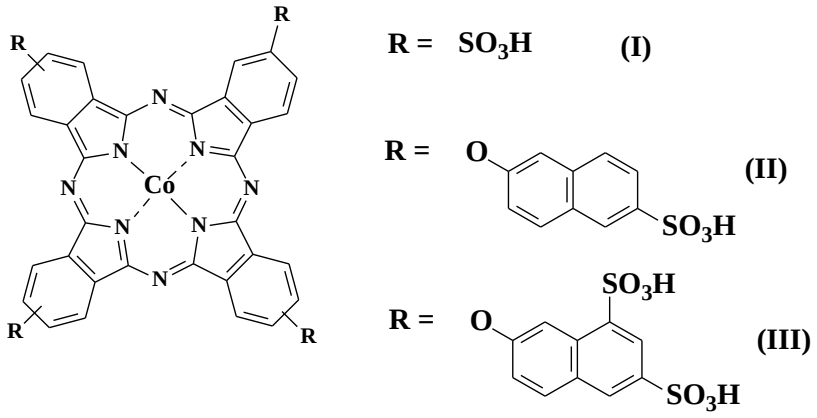


Рис. 1. Объекты исследования.

Металлофталоцианины обладают уникальными электронными спектрами поглощения, чувствительными к состоянию хромофорной π-электронной системы макроцикла, что позволяет идентифицировать мономерные и ассоциированные формы макроциклов в растворе. Для исследования процессов ассоциации и экстракоординации использовался спектрофотометрический метод. Для оценки количества присоединившихся лигандов был применен полулогарифмический метод Бэнта-Фрэнча.

В водной среде фталоцианины(I-III) (рис.1) формируют устойчивые *H*-ассоциаты за счет перекрывания *π*-электронной плотности двух макроциклов.

В водно-этанольной смеси 1:1 макроциклы (I-III) так же значительно ассоциированы при концентрациях порядка 10^{-5} моль/л. При уменьшении концентрации растворов наблюдается постепенное ослабление полосы поглощения димерной формы макроциклов (II) и (III), при этом отношение интенсивностей Q-полосы и полосы поглощения димерной формы заметно не увеличивается.

Для формирования пространственной жидкофазной системы к растворам металлофталоцианинов(I-III) добавляли пиразин,1,4-диазабицикло[2.2.2]октан (DABCO), 3-хунклидинол.

Введение бидентатных лигандов в систему приводит к спектральным изменениям, отражающим усиление ассоциации и изменение типа димеров: наблюдается равновесие между Н-димерами и димерами с участием лиганда.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых ученых – кандидатов наук (проект №МК-2776.2015.3).

Квантово-химические расчеты структурных характернистик 3,5-диметокси-4-гидроксибензальдегида

Денисюк М.Ю[1], Воробьева В.И.[1], Скиба М.И.[2], Безносик Ю.А.[1]
[1] *Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Киев, Украина*
[2]*Государственное высшее учебное заведения «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепропетровск, Украина*
E-mail: mawka94@bigmir.net

Квантово-химические методы расчетов в органической химии способствует разработке теоретических предпосылок подбора и целенаправленного синтеза эффективных ингибиторов коррозии. Используя вычислительные методы квантовой химии, можно получить информацию на уровне электронного строения молекул и металлической поверхности. Механизм взаимодействия «ингибитор - металл» может быть обоснован с помощью простого кластерного приближения. В качестве объекта исследования было рассмотрено соединения класса альдегидов – 3,5-диметокси-4-гидроксибензальдегид. Квантово-химические расчеты молекулярных диаграмм проводили по программе *HyperChem Version Professional Release 6.03*. (рис.1). Энергетические характеристики молекулы представлены в табл. 1.

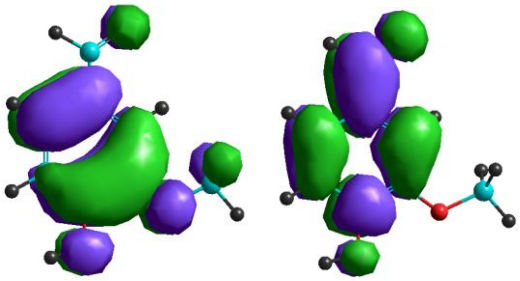
Таблица 1. Энергетические параметры молекул 3,5-диметокси-4-гидроксибензальдегида на основе квантово-химических расчетов.

3,5-диметокси-4-гидроксибензальдегид	$E_{ВЗМО}$	$E_{НСМО}$	Дипольный момент μ	ΔE=E*(ВЗМО)*-E(*НСМО)*
	-9,380447	-0,6478	2,472	10,032

Взаимодействие ванилина с поверхностью металла, вероятно, будет происходить по атомам кислорода фенольной (-0,217 эВ) и алкоксильной группы (-0,265 эВ), поскольку они имеют наиболее отрицательный заряд и именно на них наблюдается скопление электронной плотности.

Также возможно частичное взаимодействие за счет атомов углерода ароматического кольца.

Весомый вклад во взаимодействие молекулы ванилина с поверхностью металла будет, вероятно, играть соседнее расположение метокси- и фенольной групп.



а б

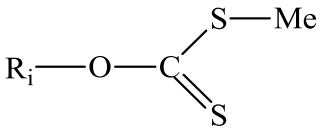
Рис. 1. Графическое представление электронной и орбитальной плотностей молекулярных орбиталей 3,5-диметокси-4-гидроксибензальдегида, по данным квантово-химических расчетов.

Квантово-химический расчет термодинамических свойств алкилксантогенатов щелочных металлов

Долгачев А.С.
Волгоградский государственный технический университет, Волгоград

В случае затруднений при экспериментальном определении энтальпии образования веществ прибегают к использованию методов квантовой химии, подкрепляя расчеты экспериментальными данными. Известны работы, в которых с помощью сочетания полуэмпирических квантово-химических методов и корреляционного анализа были определены энтальпии образования многих органических соединений, например, производных адамантана [1]. В народном хозяйстве широкое применение находят и многие другие органические вещества, в состав которых входят также различные металлы. Расчет термодинамических характеристик веществ такого рода, как правило, сильно затруднен. Поэтому представляется интересным и актуальным исследовать возможность совместного использования квантово-химических методов и корреляционного анализа для нахождения энтальпий образования таких соединений.

В качестве объектов исследования были выбраны ксантогенаты щелочных металлов (соли О-эфиров дитиоугольной кислоты) общей формулой:



где R_i – органическая часть молекулы (C_1, C_2, н-C_3, и-C_3, н-C_4-н-C_7); Me – Na, K.

Для этих соединений были выполнены оптимизация геометрии и расчет энтальпий образования с помощью методов MNDO, AM1, RM1 в пакете HyperChem.

Было выяснено, что общая линейная корреляция отсутствует, однако экспериментальные [2] и расчетные данные укладываются на прямую отдельно для калиевых и отдельно для натриевых ксантогенатов. Наибольший коэффициент корреляции в обоих случаях характерен для метода AM1, при этом, так как r > 0.99, то можно говорить о превосходной корреляции. Уравнения регрессии имеют в этом случае вид:

$$\Delta H^0_{f,эксп,K} = 0.8736 \cdot \Delta H^0_{f,расч,K} - 92.2980$$

$$\Delta H^0_{f,эксп,Na} = 0.8738 \cdot \Delta H^0_{f,расч,Na} - 124.0000$$

Полученные зависимости были использованы для нахождения энтальпии образования тех ксантогенатов калия и натрия, экспериментальные данные по которым отсутствуют в научно-технической литературе.

Список литературы

[1] Зауэр Е. А., Зауэр О. А. // Журнал общей химии. 2010. Т. 80. Вып. 8. С. 1365-1369.

[2] Вальдман А. И., Панфилов Б. И., Вальдман Д. И., Навроцкий В. А. Деп. ОНИИТЭХИМ. Черкассы, 1984. № 476хп-Д84.

Оценка констант скоростей конкурирующих реакций депротонирования производных урацила

Ильина М.Г.[1], Хамитов Э.М.[2]

[1]*ФГБОУ ВО Башкирсикий государственный университет, Уфа*

[2]*ФГБУН Уфимский институт химии РАН, Уфа*

E-mail: margarita.kondrova@yandex.ru

Урацилы входят в группу наиболее важных пиримидинов, играющих ключевую роль в структуре и функционировании нуклеиновых кислот, ферментов и лекарств [1]. Тимин (5-метилурацил) и урацил содержатся в ДНК и РНК соотвественно.

Целью данной работы является определение констант равновесия реакций депротонирования урацила по N1 и N3 положениям. Существует полезное соотношение, связывающее изменение свободной энергии Гиббса ΔG в ходе химической реакции с её константой равновесия K:

$$\Delta G = -RTlnK \quad (1)$$

$$K = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} \quad (2)$$

Из уравнения (1) следует, чему равна константа равновесия. Любая реакция может быть рассмотрена как обратимая (даже если на практике она таковой не является). При этом константа равновесия определяется как:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \qquad (3)$$

где k_1— константа скорости прямой реакции, k_{-1}— константа скорости обратной реакции.

Квантово-химические расчеты урацила выполнены на кластерном суперкомпьютере Enterprise ГУП ИНХП РБ в приближении обменного TPSS τ-зависимого градиентно-скорректированного функционала в сочетании с базисным набором aug-cc-pVTZ. Учёт специфической сольватации молекулами воды осуществляли с использованием метода супермолекулы.

По результатам расчетов константы равновесия реакций депротонирования урацила равны $K_{N1} = 0.02 \cdot 10^{-91}$, $K_{N3} = 8.40 \cdot 10^{-91}$ соответственно.

Полученные результаты подтверждают гипотезу о том, что стабильной депротонированной формой для урацила является N1-анион.

Работа выполнена при поддержке проекта №4.299.2014/K, исполняемого в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности.

Список литературы

[1] А.Р. Гимадиева, Ю.Н. Чернышенко, И.Б. Абдрахманов, А.Г. Мустафин, Синтез, модификации и биологическая активность урацилов, Уфа, 2013.

Квантово-химическое моделирование механизмов реакций ацилирования аминосоединений производными карбоновых и сульфоновых кислот

Катушкин А.А., Романова Ю.М., Буданова П.М., Соловьева Д.С., Кочетова Л.Б.
ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный университет», Иваново
E-mail: kochetova_lb@mail.ru

Реакции ацилирования аминосоединений разных классов производными карбоновых и сульфоновых кислот находят широкое применение в синтезе разнообразных ацилпроизводных, используемых в качестве лекарственных препаратов, ПАВ, полимеров, красителей и т.д. Кроме этого, реакции ацилирования аминов производными карбоновых кислот служат простыми моделями пептидообразования и ряда других процессов, протекающих in vivo. В связи с этим развитие представлений о механизмах реакций нуклеофильного замещения у карбонильного атома углерода и сульфонильного атома серы представляется совершенно необходимым.

Целью настоящей работы явилось квантово-химическое моделирование механизмов ряда реакций ацильного переноса с участием аминосоединений разных классов в газовой фазе и растворителе. Методами RHF//6-31G(d) и DFT//B3LYP/6-311G(d,p) с использованием программного пакета Firefly 7.1G [1]

были рассчитаны трехмерные поверхности потенциальной энергии (ППЭ) реакций аммиака и глицина с 4-нитрофенилацетатом, N-метил- и N-этиланилина с бензолсульфонилхлоридом в газовой фазе. Кроме этого, были рассчитаны две ППЭ реакции фенилацетата (ФА) с аммиаком в модельном растворителе - воде, с различной стартовой ориентацией молекул реагентов, с учетом их неспецифической сольватации в рамках континуальной модели растворителя и специфической сольватации аммиака двумя молекулами воды, в рамках супермолекулярного приближения.

Установлено, что в газовой фазе все моделируемые процессы протекают по одностадийному механизму бимолекулярного согласованного нуклеофильного замещения. На это указывает форма полученных ППЭ, где на пути минимальной энергии присутствует единственный максимум, соответствующий образованию переходного состояния (ПС), и отсутствуют минимумы, соответствующие интермедиатам. Кроме этого, структура рассчитанных активированных комплексов изучаемых реакций соответствует «сжатому» ПС, которое обычно образуется в S_N2-процессах.

Сольватация водой молекул ФА и аммиака, независимо от их стартовой ориентации, приводит к тому, что в реакции не происходит образования продуктов, а ацилирующий агент подвергается гидролизу.

Выражаем благодарность Министерству образования и науки Российской Федерации за финансовую поддержку наших исследований.

Список литературы

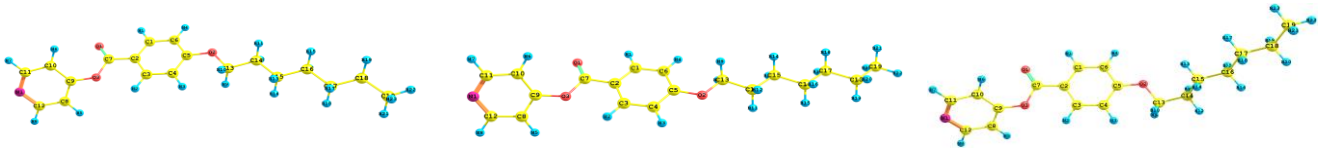
[1] Granovsky A.A. Firefly version 7.1.G, http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html.

Особенности строения пиридинового эфира *пара* – алкилоксибензойной кислоты в зависимости от длины углеводородного радикала C_nH_{2n+1}

Короткова Д.В., Лапыкина Е.А.
Ивановский государственный университет, Иваново

Рассмотрено более 300 кристаллических структур соединений $X–C_6H_4–O–R$ (Кембриджская База Кристаллографических Данных) с радикалами $–OC_nH_{2n+1}$ (n=3-12). Выполнен статистический анализ конформаций заместителей $–OC_nH_{2n+1}$, который показал, что в соединениях с $R=–C_nH_{2n+1}$ из всего многообразия конформеров свободных молекул в кристаллах преимущественно реализуются три структуры $–OC_nH_{2n+1}$: одна (I)–трансоидная, со значениями торсионных углов CCCC и угла $OC_1C_2C_3$, равных 180˚ (рис.1-I); вторая (II) –цисоидная, со значениями торсионных углов CCCC = 0˚ и остальных по 180˚ (рис.1-II); и третья (III)– с выходом углеводородного радикала из плоскости бензольного кольца, при котором торсионный угол $OC_1C_2C_3$ составляет 50˚-70˚, а остальные углы равны 180˚ (рис.1-III). В упаковках кристаллических структур в основном реализуются структуры с

конфигурациями трансоидного(I) и цисоидного(II) типа, причем с удлинением углеродной цепи (начиная с R=–C_5H_{11}) структур типа I, оказывается больше, чем структур типа II. Т.е. в кристаллических структурах X–C_6H_4–O–R преобладают конформеры I и II типа, в которых углеродный остов лежит в плоскости бензольного кольца.



I II III

Рис.1. Структуры конформеров пиридинового эфира *пара* – гептилоксибензойной кислоты.

Были выполнены квантово-химические расчеты *(DFT/B3LYP/cc-pVTZ)* строения трех конформеров I, II и III пиридинового эфира *пара*-гептилоксибензойной кислоты, являющегося потенциальным мезогеном. Наиболее энергетически выгодным (на 0.4 ккал/моль) оказался конформер типа III. При увеличении длины углеводородного радикала на группу –CH_2, относительная энергия конформеров, электронные характеристики (энергия граничных орбиталей, заряды на атомах остовной части молекулы и радикала, дипольный момент), а также геометрические параметры (длины связей, валентные углы) соответствующих конформеров пиридинового эфира *пара*-гептил- и октилоксибензойной кислот остаются практически неизменными. Таким образом, длина углеводородного радикала пиридинового эфира *пара* – алкилоксибензойной кислоты не влияет на способность образовывать Н-комплексы с акцепторными водородными связями.

Научный руководитель д.х.н., проф. Гиричева Н.И.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ (базовая часть, проект №3474).

Строение и энергия комплексообразования додецилсульфата натрия с водой и глицином

Курбатова М.С.[1], Смирнов В.И.[2]
[1]*Ивановский государственный университет, Иваново*
[2]*Институт химии растворов им Г.А. Крестова, Российская академия наук, Иваново*

В последние годы большое внимание исследователей привлекают антимикробные пептиды, в том числе полученные путем присоединения низкомолекулярных лекарственных веществ к полипептидному носителю.

В данной работе выполнено изучение взаимодействия додецилсульфата натрия (ДСН) с молекулами глицина (gly) и воды, моделирующего процессы,

происходящие на поверхности мембраны клетки грамотрицательных бактерий. Определено геометрическое строение комплексов ДСН...H_2O и ДСН...gly, а также их энергии образования методом DFT/B97D/6-311++G(2d,2p).

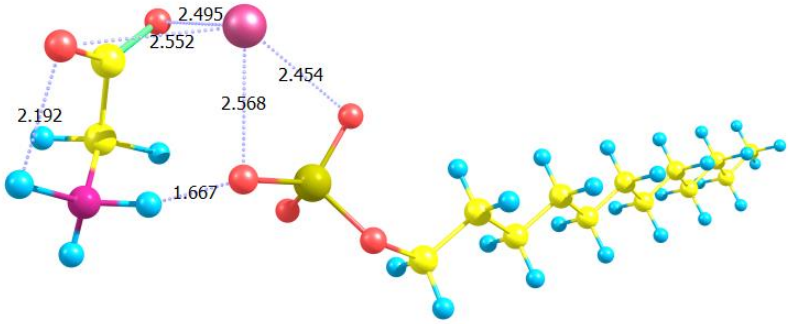


Рис. 1. Оптимизированная структура комплекса ДСН...gly.

Из сопоставления энергий образования комплексов сделаны следующие выводы: 1) ДСН образует более прочные комплексы с глицином, чем с водой. При одновременном существовании в системе ДСН, H_2O, gly поверхность наружной мембраны грамотрицательных бактерий будет более склонна к адсорбции глицина, чем воды; 2) в свободном состоянии цвиттер-ионная форма глицина менее энергетически выгодна, чем молекулярная, однако цвиттер-ионная форма глицина стабилизируется за счет взаимодействия с молекулой ДСН. Взаимодействие молекулярной формы глицина с ДСН приводит к менее устойчивому комплексу ДСН...gly ($\Delta E_{комп}$ = - 28.3 ккал/моль), по сравнению с комплексом ДСН и цвиттер-ионной формы глицина ($\Delta E_{комп}$ = - 48.3 ккал/моль); 3) во всех комплексах ион Na^+ менее прочно связан с $R\text{-}SO_4^-$, о чем свидетельствует увеличение расстояния Na-O, т.е. молекула воды и особенно молекула глицина способствуют диссоциации молекулы ДСН и диффузии иона Na^+ в водно-органическую среду.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 15-43-03003_р_центр_а) под руководством проф., д.х.н. Гиричевой Н.И.

Энергия неспецифической сольватации 1-аминонафталин-8-сульфокислоты в различных по полярности растворителях: модель PCM

Лапыкина Е.А., Федоров М.С., Буданова К.А.
Ивановский государственный университет, Иваново
E-mail: ealapikina@yandex.ru

1-Аминонафталин-8-сульфокислота является важными объектом промышленной химии и служит основой для синтеза многих фармацевтических препаратов.

Рассматриваемая молекула является полярной и по результатам расчета в газовой фазе (DFT/B3LYP/cc-pVTZ) ее дипольный момент составляет 6 Д, в

этом случае различные по полярности растворители должны оказывать разное влияние на энергию сольватации. Ожидаемо, что энергия сольватации в полярном растворителе будет значительно выше, чем в неполярном.

В рамках модели PCM выполнены расчеты оптимизации геометрии для наиболее энергетически выгодного конформера 1-аминонафталин-8-сульфокислоты (рис.1) в различных по полярности растворителях (гептан и вода).

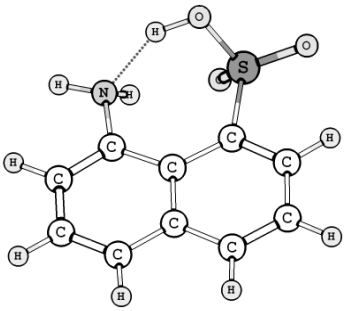


Рис.1. Строение молекулы 1-аминонафталин-8-сульфокислоты.

Расчеты показали, что геометрические параметры молекулы связанные с полярными группами $–SO_3H$ и $–NH_2$ в водном растворителе сильно отличаются от параметров в газовой фазе и в гептане. Модель PCM позволяет рассчитать энергию взаимодействия растворенного вещества с растворителем с учетом неспецифической сольватации. Энергия взаимодействия рассматриваемой молекулы с водой велика и составляет -12.0 ккал/моль, в то время как с гептаном эта энергия составляет -3.5 ккал/моль. Однако анализ составляющих неспецифической сольватации показал, что кавитационная энергия в случае водного растворителя на 10 ккал/моль больше, чем энергия образования полости в гептане, при этом дисперсионная и электростатическая энергии отличаются незначительно, на 3.0 и 0.3 ккал/моль, соответственно.

В результате, энергия неспецифической сольватации 1-аминонафталин-8-сульфокислоты в воде составляет 8.95 ккал/моль, а в гептане 2.32 ккал/моль. Таким образом, эффекты взаимодействия исследуемой молекулы с растворителем с учетом неспецифической сольватации как в полярном, так и в неполярном растворителе оказываются довольно близкими, их энергии составляют -3.09 ккал/моль для воды и -1.13 ккал/моль для гептана. Отметим, что данный результат получен для наиболее энергетически выгодного конформера молекулы с сильной внутримолекулярной водородной связью.

Научный руководитель д.х.н., проф. Гиричева Н.И.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00386 мол_а).

Моделирование КР-спектров молекулы глицина и её димера

Лысенок А.А.
Ивановский государственный университет, Иваново
E-mail: lisenokalena1996@gmail.

Аминокислоты в кристаллическом состоянии имеют широкое применение– нелинейные оптические материалы, ферроэлектрики, пьезоэлектрики, биомиметики и т.д.

Влияние межмолекулярных взаимодействий, особенно водородных связей на кристаллизацию и формирование структуры кристалла - одна из фундаментальных проблем, существующих в исследовании молекулярных кристаллов, биополимеров и супрамолекулярных ансамблей. Спектроскопия комбинационного рассеяния является методом, позволяющим исследовать и оценивать энергий водородных связей в структуре.

Целью настоящей работы стало построение модельных КР-спектров молекулы глицина и ее димера (рис.), проведение сравнительного анализа с экспериментальными спектроскопическими данными.

Моделирование проводилось в рамках теории самосогласованного реакционного поля в программе PC GAMESS [1] методом DFT/B3LYP/6-31G (d, p) с полной оптимизацией геометрии без ограничений по симметрии. Теоретические спектры были получены на основе результатов расчета силового поля в гармоническом приближении. Визуализация результатов расчета проводилась в программе ChemCraft [2].

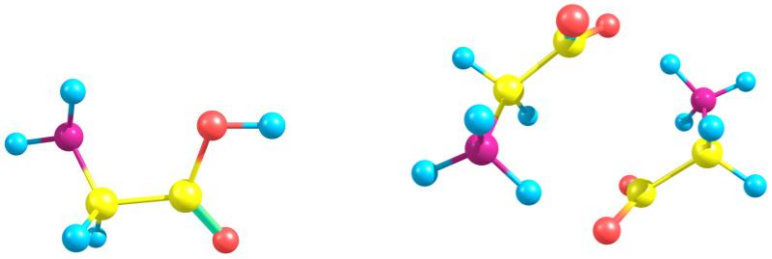


Рис. Строение молекулы глицина и ее димера.

В докладе проводится сравнение и анализ модельных и экспериментального [3] КР-спектров. Так, например сопоставление спектральных данных в случае изолированной молекулы показало достаточно хорошее соответствие линий в интервале от 500 до 1700 см$^{-1}$ и сильное различие в положении частот в области 2500-3500 см$^{-1}$, что можно объяснить отсутствием в модельной системе водородных связей.

Список литературы

[1] A.A. Granovsky PCGAMESS version 7.1, http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html.
[2] ACD/NMR Processor Academic Edition. www.acdlabs.com.
[3]. J. De Gelder, K. De Gussem, P. Vandenabeele, L. Moens //J. Raman Spectrosc. 2007; 38: 1133-1147.

Квантово-химическое моделирование реакции фотоокисления олефинов в триплетном состоянии

Минасян Ю.В., Плехович С.Д., Зеленцов С.В.
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*
E-mail: Yram6@rambler.ru

Проведено квантово-химическое моделирование реакции фотоокисления олефинов нитросоединениями. В качестве окислителей выбраны *п* – хлорнитробензол, HNO_2, *о* - хлорнитробензол. В качестве окисляемых объектов – этилен. Исследование механизма реакции проводилось при помощи программного комплекса Gaussian03. В качестве основного метода исследования выбран uB3LYP/6-31g+(d). Установлено, что фотоокисление протекает в два этапа. На первом этапе образование комплекса нитросоединения с олефином (рис. 1а), на втором - дальнейшая его деструкция до нитрозосоединения и окиси этилена (рис. 1б). Рассчитаны энергии активации для каждого этапа превращения. Результаты нахождения подтверждены наличием одной мнимой частоты, а также в проведении процедуры восстановления координаты реакции методом IRC.

Таблица 1. Результаты измерений.

C_2H_4+ *п*-$PhClNO_2$	
реакция No.1	E_a, kcal mol^{-1}
T_1	17.57
реакция No.2	
T_1	36.39

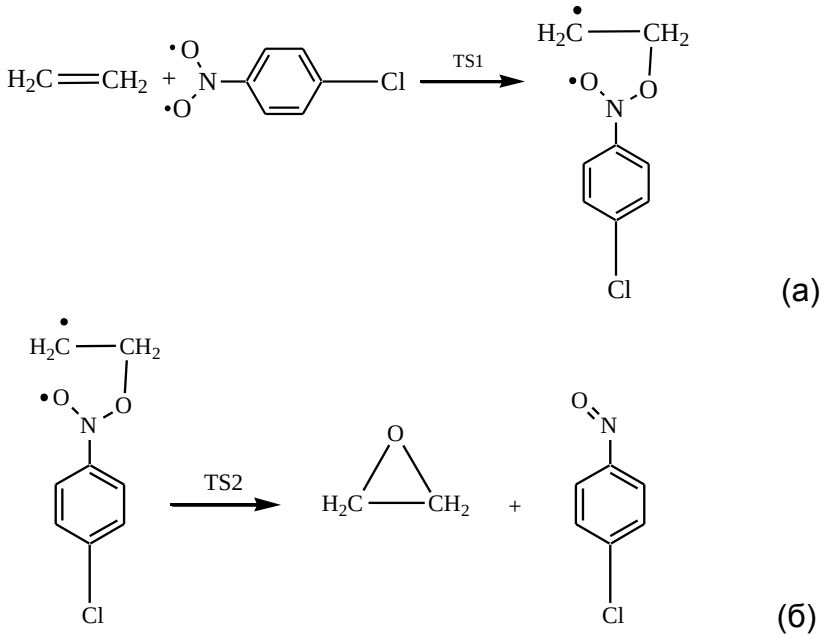


Рис. 1 Схематическое изображение протекания реакции фотоокисления этилена.

Стабилизация переходного состояния образования 1,3-диоксанов по реакции Принса в присутствии углеродных нанотрубок

Вакулин И.В.[1], Мустафина З.Н[1]., Пасько П.А[1], Вакулина А.И.[2]
[1]*Башкирский государственный университет, г. Уфа*
[2]*УЭРГУ, г. Екатеринбург*

Методами квантовой химии и молекулярной динамики рассмотрен катализ углеродными нанотрубками (CNT) образования гидрированных фуранов (ГФ) в условиях реакции Принса по двум механизмам: через ненасыщенные алкоксикарбениевые ионы (ALK) и через диоксолениевые ионы (DXL).

Показано, что стабилизация переходных состояний $ПС_{ALK}$ и $ПС_{DXL}$ этих реакций на CNT различного диаметра (табл. 1, рис. 1) становится наиболее выгодной при значениях диаметра 8,82-14,92Å. Очевидно, что в этом случае ПС может помещаться внутрь поры углеродной нанотрубки и стабилизироваться за счет межмолекулярных взаимодействий со всей внутренней поверхностью.

Таблица 1. Зависимость энергии стабилизации $ПС_{ALK}$ и $ПС_{DXL}$ (кДж/моль) от диаметра нанотрубки.

CNT	D, Å	-E ПС DXL term	-E ПС DXL neterm	-E ПС ALK term	-E ПС ALK neterm
N4M6	6,83	15,95	14,78	11,59	12,22
N5M6	7,47	16,32	15,05	11,86	12,54
N4M7	7,55	16,43	15,21	12,01	12,59
N6M6	8,14	16,21	15	11,89	12,59
N5M7	8,17	16,55	15,3	12,07	12,77
N6M7	8,82	16,71	15,45	30,72	12,93
N5M8	8,89	16,78	15,5	33,19	12,97
N7M7	9,49	16,63	15,56	39,5	23,73
N6M8	9,52	16,88	15,56	39,65	13,08
N7M8	10,18	17,03	48,19	36,5	34,63
N6M9	10,24	16,21	47,81	35,88	34,16
N8M8	10,85	17,08	45,78	31,87	33,4
N7M9	10,88	17,8	46,1	31,82	33,37
N8M9	11,53	17,29	41,9	28,71	29,38
N7M10	11,59	37,68	41,42	28,51	28,99
N9M9	12,2	38,51	38,08	26,57	28,77
N8M10	12,23	38,62	37,98	26,53	28,8
N9M10	12,89	36,54	35,07	24,61	27,54
N8M11	12,94	36,89	34,92	24,9	27,47
N10M10	13,56	35,54	32,78	23,78	26,42

Интересно отметить, что диаметр CNT при котором наблюдается максимум стабилизации ПС зависит от строения участвующего в реакции алкена и механизма по которому протекает реакция. Так максимум стабилизации $ПС_{ALK}$, соответствующего участию в реакции бутена-1, достигается при диаметре

CNT 8,82-11,59 Å, тогда как при участии в реакции бутена-2 диаметр CNT оказывающей максимальную стабилизацию составляет .10,18-14,92Å.

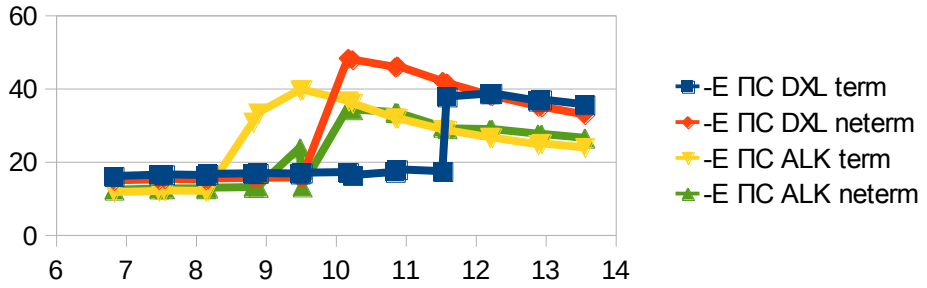


Рис.1. Стабилизация переходного состояния реакции образования 1,3-диоксанов в присутствии CNT.

В случае $ПС_{DXL}$ наблюдается обратная картина и максимум стабилизации на CNT достигается при меньших значениях диаметра уже при вовлечении в реакцию нетерминальных алкенов.

Изучение механизма фотоокисления аминов нитрометаном

Овсянников Д.В., Фомичёв Д.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород

Интерпретация результатов квантово-химических расчетов является нетривиальной задачей, поэтому часто привлекаются дополнительные методы, с целью получить более надёжные результаты. Теория Атомов в Молекулах при анализе электронной плотности (ЭП) молекулы позволяет абстрагироваться от непосредственных численных значений до более удобных зрительных образов. Так, легко определить возможность протекания химической реакции в выбранном направлении, локализацию неспаренного электрона или пары электронов. Анализ топологии ЭП указывает на стабильность или нестабильность структуры.

Нами были проведены квантово-химические расчеты с целью определить возможность и результат взаимодействия нитрометана, как представителя класса нитросоединений, и метиламина, как представителя класса аминов. Молекула нитрометана участвует в реакции либо в синглетном электронном состоянии, либо в триплетном. Для основного и возбуждённого синглетного состояния нитрометана подсчитана функция локализации электрона (ELF), которая изображена на плоскости нитрогруппы и позволяет определить где концентрируется ЭП. Так, в основном состоянии отчетливо видно, как около атомов кислорода увеличивается вероятность пребывания электрона, а при возбуждении нитрометана в первое синглетное состояние эта вероятность резко

падает. В триплетном состоянии электронная плотность около атомов кислорода свидетельствует о наличии радикалов: резкое изменение функции локализации электрона. Таким образом, это подтверждает возможность радикальных реакций с нитрометаном в возбужденном состоянии.

В присутствии молекулы метиламина ЭП атома водорода смещается в сторону атома кислорода. После отрыва атома водорода, молекула метиламина превращается в радикальную частицу – об этом свидетельствует ELF.

На рис. 1 видно изменение в распределении ЭП метиламина (азот слева). Конец реакции виден по формированию своих изолиний для каждой отдельной молекулы.

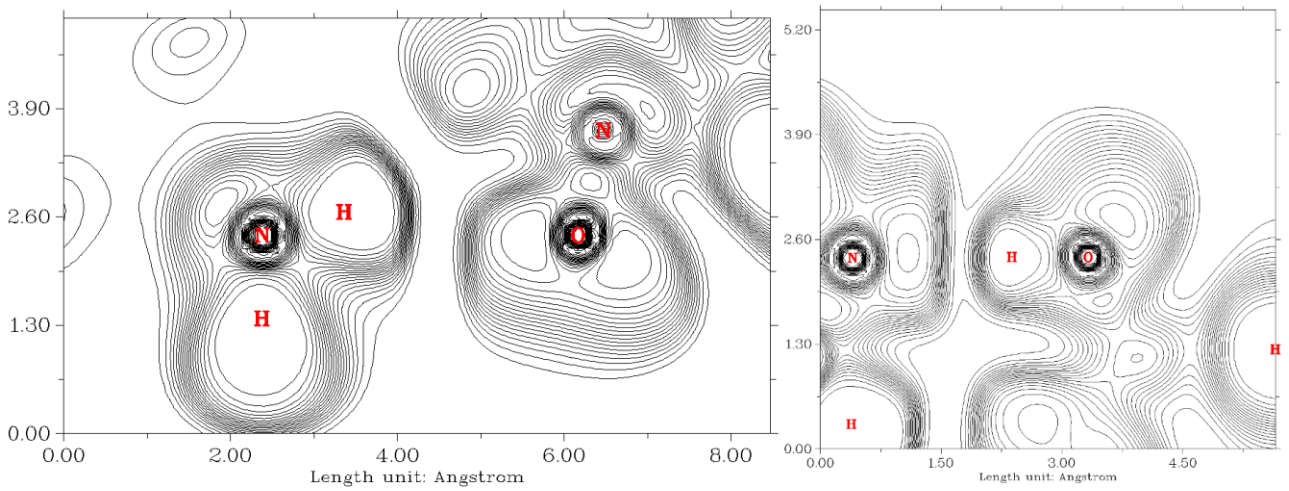


Рис. 1. Карта ELF молекул метиламина и нитрометана (в триплетном состоянии) до реакции (слева) и после реакции (справа).

Изучение стабилизации переходного состояния образования 1,3-диоксанов по реакции Принса в присутствии группы цеолитов состава $Na^{+}_{x}(H_2O)_y[Al_aSi_bO_c]$

Пасько П.А.[1], Вакулин И.В.[1], Мустафина З.Н.[1], Латыпова Э.Р.[1], Вакулина А.И.[2]

[1]*Башкирский государственный университет, г.Уфа*

[2]*УОР №1, г. В.Пышма*

Методами молекулярной динамики и квантовой химии изучена возможность повышения селективности получения по реакции Принса 4,4-диметил-1,3-диоксана, который является ключевым полупродуктом в синтезе изопрена по «диоксановому» методу.

Нами была рассмотрена стабилизации переходного состояния (ПС) этой реакции на группе цеолитов состава $Na^{+}_{X}(H_2O)_y[Al_aSi_bO_c]$ с порами различного диаметра (табл. 1, рис. 1). Показано, что стабилизация ПС реакции образования 1,3-диоксана наиболее выгодна на цеолитах с размерами пор 6.08 - 7.72 Å. Очевидно, что в этом случае ПС может помещаться внутрь поры цеолита и

стабилизироваться за счет межмолекулярных взаимодействий со всей внутренней поверхностью поры.

При диаметре поры меньше 6.08 Å, ПС уже не способно помещаться внутрь и стабилизируется только частично за счет взаимодействия с поверхностью цеолита. В случае цеолитов с большим диаметром пор межмолекулярные взаимодействия могут осуществляться с фрагментом внутренней или внешней поверхности поры.

Таблица 1. Зависимость энергии адсорбции переходных состояний (кДж/моль) от диаметра пор цеолитов.

Цеолит	d, Å	Этилен	Пропилен	Бутен-1	Изобутилен	Транс-2-бутен
ANA	4.21	-11,8	-12,4	-13,3	-12,9	-16,5
NAT	4.52	-13,2	-13,9	-15,5	-15,2	-15
TON	5.71	-30,8	-21,1	-23	-21,1	-25,7
MTW	6.08	-29,2	-33,6	-38,6	-31,7	-37,1
LOS	6.36	-34	-40,8	-44,1	-45,5	-43,7
EUO	7.00	-32,1	-36,8	-41	-42,7	-40,9
MEL	7.72	-27,7	-32,6	-36,6	-36,3	-36,5
MEI	8.06	-24,9	-27,3	-30,4	-31	-30,4
KFI	10.67	-27	-28,9	-28,3	-29,3	-29,7

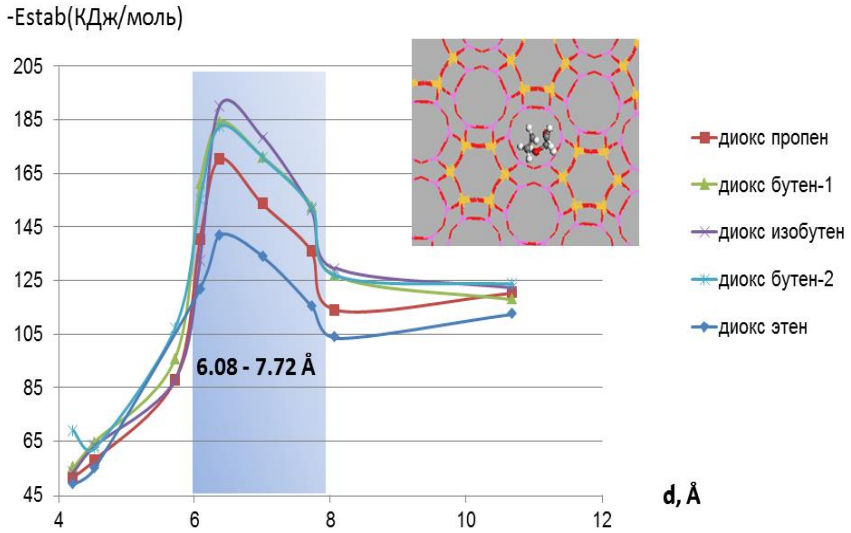


Рис.1. Зависимость энергии стабилизации $TS_{1,3\text{-}D}$ от диаметра пор цеолитов группы $Na^{+}_{x}(H_2O)_y)[Al_aSi_bO_c]$.

Такой характер стабилизации ПС свидетельствует о возможности повышения селективности образования 1,3-диоксанов по реакции Принса в присутствии цеолитов с размером пор от 6.08 до 7.72 Å.

Изучение стабилизации переходного состояния образования 1,3-диоксанов по реакции Принса в присутствии группы цеолитов состава $Ca_x[H_2O]_yAl_aSi_bO_c$

Пасько П.А.[1], Вакулин И.В.[1], Мустафина З.Н[1], Латыпова Э.Р.[1], Вакулина А.И.[2]
[1]*Башкирский государственный университет, г.Уфа*
[2]*УОР №1, г. В.Пышма*

Методами молекулярной динамики и квантовой химии изучена возможность повышения селективности получения по реакции Принса 4,4-диметил-1,3-диоксана, который является ключевым полупродуктом в синтезе изопрена по «диоксановому» методу.

Нами рассмотрена стабилизации переходного состояния (ПС) этой реакции на цеолитах состава $Ca_x[H_2O]_yAl_aSi_bO_c$ с порами различного диаметра (табл. 1, рис. 1).

Таблица 1. Зависимость энергии адсорбции переходных состояний (кДж/моль) от диаметра пор цеолитов.

Цеолит	d, Å	Этилен	Пропилен	Бутен-1	Изобутилен	Транс-2-бутен
PAR	4,21	-12,3	-15,4	-17,2	-16	-16,9
GIS	4,97	-12,9	-14	-14,7	-15,5	-15,3
EPI	5,47	-20,9	-22,8	-25,6	-20,3	-22
LAU	6,04	-33	-36,1	-27,7	-26,1	-26,4
LEV	7,1	-29,3	-34,5	-38,5	-38,5	-35,7
CHA	7,37	-26,2	-30,7	-33,8	-34,4	-34,4

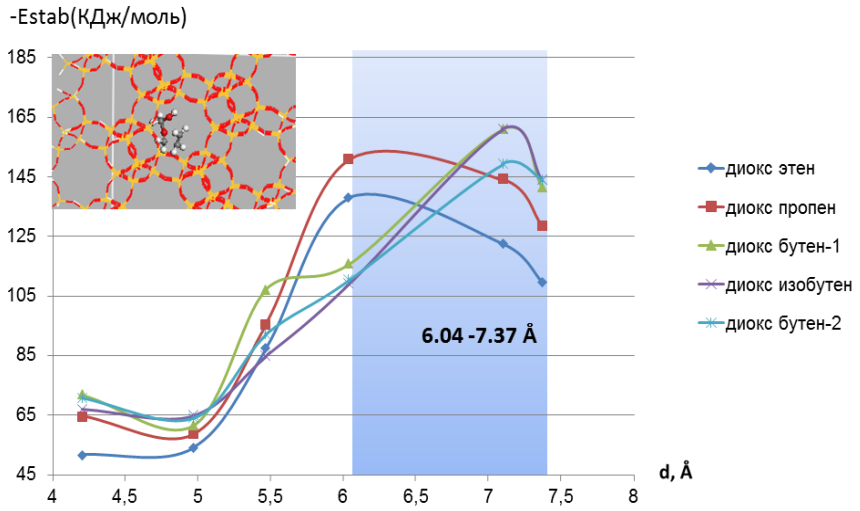


Рис.1. Зависимость энергии стабилизации $TS_{1,3\text{-}D}$ от диаметра пор цеолитов группы $Ca_x[H_2O]_yAl_aSi_bO_c$.

Показано, что стабилизация ПС реакции образования 1,3-диоксана наиболее выгодна на цеолитах рассмотренной группы с размерами пор 6.04 - 7.37 Å. Очевидно, что в этом случае ПС может помещаться внутрь поры

цеолита и стабилизироваться за счет межмолекулярных взаимодействий со всей внутренней поверхностью поры.

При диаметре поры меньше 6.04 Å, ПС уже не способно помещаться внутрь и стабилизируется только частично за счет взаимодействия с поверхностью цеолита. В случае цеолитов с большим диаметром пор межмолекулярные взаимодействия могут осуществляться с фрагментом внутренней или внешней поверхности поры.

Такой характер стабилизации ПС свидетельствует о возможности повышения селективности образования 1,3-диоксанов по реакции Принса в присутствии цеолитов рассмотренной группы с размером пор от 6.04 до 7.37 Å. В случае цеолитов состава $Ca_x[H_2O]_yAl_aSi_bO_c$ с увеличением реагирующего алкена значение диаметра также возрастает от 6.04 Å (этилен и пропилен) до 7.1 Å (алкены C_4).

Изучение стабилизации переходного состояния образования 1,3-диоксанов по реакции Принса в присутствии группы цеолитов состава $Al_aP_bO_c$

Пасько П.А.[1], Вакулин И.В.[1], Мустафина З.Н[1], Латыпова Э.Р.[1], Вакулина А.И.[2]

[1]*Башкирский государственный университет, г.Уфа*

[2]*УОР №1, г. В.Пышма*

Методами молекулярной динамики и квантовой химии изучена возможность повышения селективности получения по реакции Принса 4,4-диметил-1,3-диоксана, который является ключевым полупродуктом в синтезе изопрена по «диоксановому» методу.

Нами рассмотрена стабилизации переходного состояния (ПС) реакции Принса на группе цеолитов состава $Al_aP_b O_c$ с порами различного диаметра (табл. 1, рис. 1).

Таблица 1. Зависимость энергии адсорбции переходных состояний (кДж/моль) от диаметра пор цеолитов.

Цеолит	d, Å	Бутен-1	Транс-2-бутен	Этилен	Изобутилен	Пропилен
APC	4,23	-76,91	-85,27	-63,95	-78,16	-72,31
ATV	4,74	-70,64	-71,47	-64,79	-69,80	-65,2
ATO	5,74	-94,88	-94,46	-105,75	-79,42	-77,33
AEI	7,33	-153,4	-152,98	-109,09	-152,98	-129,16
AFT	7,75	-155,07	-152,57	-113,69	-158,42	-129,16
AET	8,41	-113,27	-112,44	-84,43	-98,64	-95,3

Показано, что стабилизация ПС реакции образования 1,3-диоксана становится наиболее выгодной на цеолитах рассмотренной группы с размерами пор 7.33-7.75 Å. Очевидно, что в этом случае ПС может помещаться внутрь

поры цеолита и стабилизироваться за счет межмолекулярных взаимодействий со всей внутренней поверхностью поры.

При диаметре сечения поры меньше 7.33 Å, ПС уже не способно помещаться внутрь и стабилизируется только частично за счет взаимодействия с поверхностью цеолита. В случае цеолитов с большим диаметром пор межмолекулярные взаимодействия могут осуществляться с фрагментом внутренней или внешней поверхности поры.

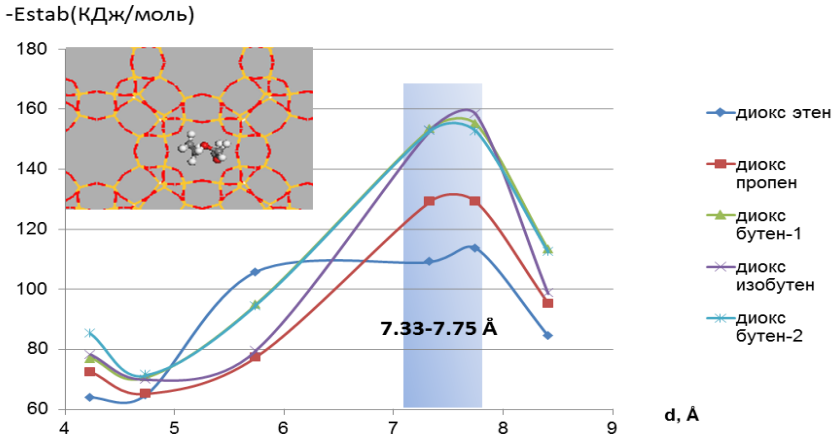


Рис.1. Зависимость энергии стабилизации $TS_{1,3\text{-}D}$ от диаметра пор цеолитов группы $Al_aP_bO_c$.

Такой характер стабилизации ПС свидетельствует о возможности повышения селективности образования 1,3-диоксанов по реакции Принса в присутствии цеолитов рассмотренной группы с размером пор от 7.33 до 7.75 Å. Для цеолитов состава $Al_aP_bO_c$ этот диаметр практически не зависит от алкена, максимум эффекта достигается при значении 7.75 Å.

Анализ реакционной способности альдегидов на основе квантово-химических расчетов

Пичахчи В.В., Воробьева В.И., Чигиринец Е.Э., Трус И.Н.
Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Киев, Украина
E-*mail: vladpich@mail.ru*

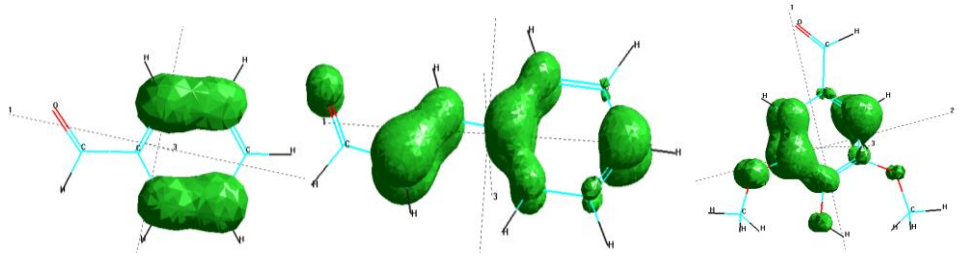
На сегодняшний день для прогнозирования реакционной способности органических соединений в качестве ингибиторов коррозии широко используют индексы реакционной способности (ИРС), полученные в результате квантово-химических расчетов электронных и энергетические характеристик системы. Для оценки реакционной способности с помощью программы «*HyperChem*» (версия 8.07, метод PM3) были проведены квантово-химические расчеты (КХР) электронной структуры молекул некоторых альдегидов, часто

используемых в качестве ингибиторов коррозии. Энергетические характеристики молекул представлены в табл. 1.

Таблица 1. Энергетические параметры молекул альдегидов на основе КХР.

Молекула	$E_{ВЗМО}$ (eV)	$E_{НВМО}$ (eV)	$\Delta\varepsilon_{(В-Н)}$ (eV)
Бензойный альдегид	-10,220	-0,560	9,660
Коричный альдегид	-9,400	-1,000	8,400
Синеревый альдегид	-9,440	-0,686	8,754

Согласно расчетам КХР, способность молекул выступать в качестве акцептора электронов можно разместить в следующей последовательности: коричный альдегид > сиреневый альдегид > бензойный альдегид. Известно, что высокие значения этой энергии молекулы (Δε = E (ВЗМО) - E (НВМО)) свидетельствуют об увеличении электронной стабильности и уменьшения реакционной способности, в то время, как более низкие параметры этого значения указывают на большую реакционную способность, а следовательно и высокую ингибирующую эффективность, поскольку энергия для удаления электрона с последней занятой молекулярной орбитали будет низкой. Так значение энергии щели для исследуемых молекул увеличивается в ряду коричный альдегид <сиреневый альдегид <бензойный альдегид (рис. 1).



Бензойный альдегид Коричный альдегид Сиреневый альдегид

Рис. 1. Оптимизированная структура молекул альдегидов. Плотность высшей занятой молекулярной орбитали (орбитальное значение плотности 0,005).

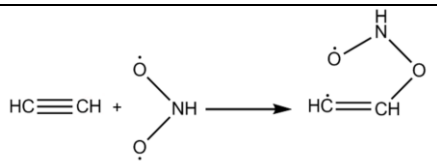
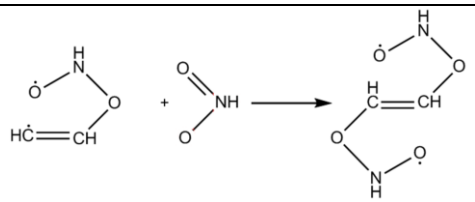
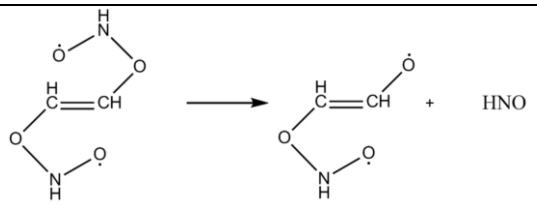
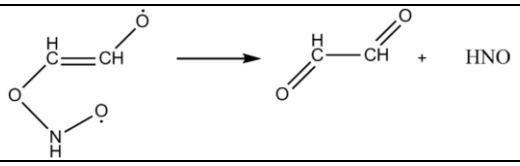
Квантово-химическое моделирование реакции фотоокисления ацетилена нитросоединениями

Плехович С.Д., Минасян Ю.В., Зеленцов С.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: senypl@mail.ru

Проведено моделирование реакции фотоокисления ацетилена нитросоединениями методами квантовой химии в триплетном состоянии. Исследование проводилось методом DFT/uB3LYP+g(d). В качестве окислителя выбрано нитросоединение HNO_2. В качестве окисляемого объекта ацетилен. В ходе квантово-химического расчета установлено, что одним из возможных продуктов реакции является глиоксаль. Конечный продукт получается в четыре

стадии, энергии активации которых определены с учетом энергии нулевых колебаний (табл.1). Исследован механизм реакции, распределение спиновых плотностей.

Таблица 1. Исследуемые реакции фотоокисления и энергии активации.

№	реакция	E_a, ккал/моль
1		5.63
2		10.44
3		12.12
4		6.21

Теоретическое моделирование процессов переноса энергии в лантаноидсодержащих электролюминесцентных устройствах

Романова К.А., Галяметдинов Ю.Г.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань
E-mail: ksenuya@mail.ru

Повышенный интерес к соединениям лантаноидов (Ln) объясняется разнообразием свойств и широкой областью практического применения в науке, технике и медицине, в том числе при создании дисплеев, оптических светодиодов (OLED) и различных источников света [1]. Мезогенные комплексы Ln(III) обладают повышенной эффективностью излучения, благодаря способности образовывать упорядоченные среды с равномерным распределением ионов. Эффективность переноса энергии в излучающем слое OLED, состоящем из сопряженного полимера, допированного комплексом Ln(III), определяется относительным расположением возбужденных уровней в излучающем ионе Ln(III), в лигандах и в полимере. В ходе работы было

проведено квантово-химическое моделирование низших триплетных и синглетных возбужденных состояний ряда сопряженных полимеров (PVK, PFO, MEH-PPV, PMMA и т.д.), используемых в устройствах оптоэлектроники, и лигандов в исследуемых мезогенных комплексах Ln(III). Расчет проводился с использованием метода TDDFT (функционалы B3LYP и PBE) и базисного набора 6-31G(d,p) в программе Firefly v. 8. На основании полученных данных было установлено, что значение низшего триплетного уровня PVK (2.550 эВ) расположено по энергии выше, чем большинство триплетных уровней лигандов в комплексах Ln(III). Следовательно, данный полимер может участвовать в процессе переноса энергии возбуждения на возбужденные уровни лигандного окружения ионов Ln(III) и является оптимальным выбором для изготовления композиционных материалов в составе с мезогенными комплексами Ln(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 [2]. Работа выполнена при финансовой поддержке государственного контракта Министерства образования и науки РФ (Задание № 4.323.2014/К).

Список литературы

[1] Romanova K.A., Freidzon A.Ya., Bagaturyants A.A., Galyametdinov Yu.G. // Journal of Physical Chemistry A. 2014. V. 118. P. 11244-11252.

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

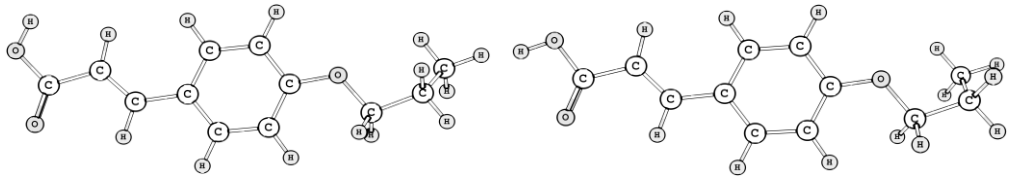
Исследование структурной нежесткости пара-н-пропилоксикоричной кислоты

Смирнова А.М., Лапыкина Е.А.
Ивановский государственный университет, Иваново
E-mail: alyuna_1994@mail.ru

Пара-н-пропилоксикоричная кислота является мезогеном, который в соединении с такими немезогенами как пара-н-пропилокси-пара'-цианобифенил, пара'-пиридинового эфира пара-алкилоксибензойной кислоты и пара-н-пропилоксифенилазопиридин может образовывать Н-комплексы, имеющие большую протяженность и структуру, вытянутую вдоль директора.

Анализ потенциальных функций внутреннего вращения (ПФВВ), рассчитанных методом DFT/B3LYP/cc-pVTZ, показал, что пара-н-пропилоксикоричная кислота (рис.1) имеет **32 конформера.** Полученные конформеры можно разделить по величине относительных энергий на две большие группы: высокоэнергетические конформеры (0-1.5 ккал/моль) и низкоэнергетические (5.7-8.0 ккал/моль), которые отличаются между собой

открытым (рис.1-а) и закрытым (рис.1-б) положением карбоксильной –COOH группы. Следует отметить, что во всех шестнадцати низкоэнергетических конформерах *n*-н-пропилоксикоричной кислоты геометрические и электронные характеристики группы –COOH практически одинаковы, поэтому они должны обладать одинаковой способностью к образованию межмолекулярных H-связей.



а) б)

Рис.1. Молекула *n*-н-пропилоксикоричной кислоты.

О существенной жесткости мезогенной части молекулы -C_6H_4–CH=CH-COOH говорят высокие барьеры внутренних вращений групп -COOH, -OH и самого фрагмента –CH=CH-COOH, которые составляют 8.9 ккал/моль, 12.4 ккал/моль, 6.9 ккал/моль, соответственно. Поэтому структурная нежесткость пара-н-пропилоксикоричной кислоты связана только с оксипропильной группой. В пропилокси - заместителе возможно заторможенное внутреннее вращение метильных и этильных групп (высоты барьеров составляют около 3 ккал/моль). Это должно приводить к изменению направления директора, величины и направления дипольного момента молекулы, а также к разупорядоченности упаковки молекул в кристалле.

Научный руководитель д.х.н., проф. Гиричева Н.И.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ (базовая часть, проект №3474).

Квантово-химические расчеты структурных и энергетических параметров некоторых терпеновых соединений

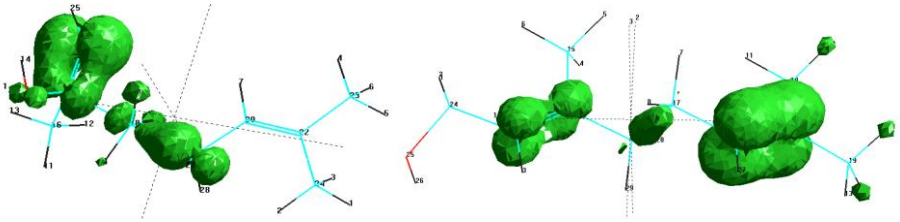
Талашок И.В., Воробьева В.И., Мотранюк Т.И., Чигиринец Е.Э.
Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Киев, Украина
E-*mail: talashok94@mail.ru*

Несмотря на успехи, достигнутые в разработке общей теории ингибирования коррозии процесс целенаправленного синтеза ингибитора, за счет теоретического прогнозирования адсорбционной способности остается не достаточно изученным. Прогресса можно достичь моделированием адсорбции молекул ингибиторов на поверхности металла для объяснения их действия на процессы электрохимической коррозии. Используя вычислительные методы квантовой химии, можно получить информацию на уровне электронного

строения молекул и атомов, структурную и энергетические характеристики. В качестве объекта исследования было рассмотрено терпеновые соединения – линалоола и нерола. Квантово-химические расчеты молекулярных диаграмм проводили по программе *HyperChem Version Professional Release 6.03*. Энергетические характеристики молекулы представлены в табл. 1.

Таблица 1. Энергетические параметры молекул
3,5-диметокси-4-гидроксибензальдегида на основе квантово-химических расчетов.

Молекула	$E_{ВЗМО}$ (eV)	$E_{НВМО}$ (eV)	$\Delta\varepsilon_{(В-Н)}$ (eV)	ω
Нерол	-9,694	0,515	10,20	1,14
Линалоол	-8,227	-0,283	7,944	1,06



а б

Рис. 1. Графическое распределение энергии ВЗМО, по данным квантово-химических расчетов.

Полученные результаты свидетельствуют, что все рассмотренные молекулы имеют низкие значения электрофильности (ω), а следовательно выступают в качестве нуклеофилов. Рассчитанные параметры свидетельствуют, что для линалоола размещение волновой функции совпадает с отрицательным значением заряда на атоме кислорода, что повышает адсорбционную способность молекулы. Волновая функция для нерола размещена на атомах C = C связи, указывает на большую адсорбции именно по этим атомам. Адсорбционная способность молекулы линалоола повышена за счет возможности адсорбции по донорно-акцепторному механизму OH группы и π связи группы C=C.

Моделирование электронного спектра поглощения дансиламида методами TD-DFT

Федоров М.С., Лапыкина Е.А.
Ивановский государственный университет, Иваново
E-mail: fms1989@mail.ru

Дансиламид ($(CH_3)_2N\text{-}C_{10}H_6\text{-}SO_2NH_2$) и соединения с дансильной группой нашли широкое применение в качестве флуоресцентных меток. В связи с этим актуальны исследования электронных спектров поглощения и испускания, а также установление взаимосвязи между строением и оптическими свойствами соединений на основе дансильной группы.

В данной работе выполнено моделирование электронного спектра поглощения дансиламида с помощью различных функционалов DFT(B3LYP, B97D, M06 с базисным набором 6-311++G**). На рис. 1 показаны спектры, рассчитанные методом TD-DFT. Видно, что различные функционалы DFT дают относительно близкую форму спектров, отличающихся положением полос поглощения. Известно, что для дансиламида положение максимума полосы поглощения лежит в области 331-343 нм в различных растворителях [1].

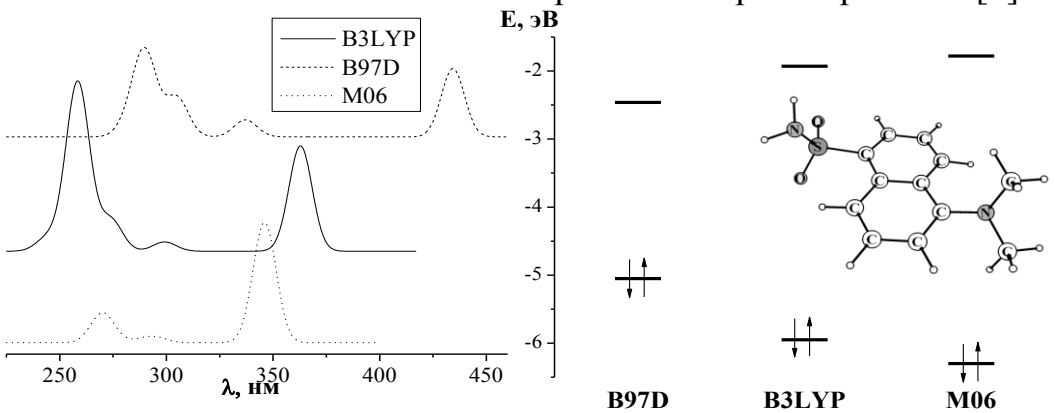


Рис. 1. Электронные спектры поглощения и энергии граничных орбиталей дансиламида рассчитанные методами DFT (B3LYP, B97D, M06) с базисным набором 6-311++G**.

Таким образом, функционал B3LYP дает наиболее близкое к экспериментальному значению положение длинноволновой полосы, которое, как видно из результатов расчетов, в основном определяется разностью энергий граничных орбиталей (электронный переход с ВЗМО на НСМО имеет наибольший вклад в эту полосу) (рис. 1). Сравнение рассчитанных спектров поглощения с экспериментальным позволило нам выбрать функционал B3LYP для использования в дальнейших исследованиях оптических свойств данного класса соединений, в том числе с учетом различных растворителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00386 мол_а)

Список литературы

[1] N. Tewari et al. // Journal of Molecular Liquids. 2011. V. 160. pp. 150–153.

Усиленное поверхностью комбинационное рассеяние диаминостильбена, адсорбированного на наночастицах коллоидного серебра

Хазиева Д.А., Соловьева Е.В.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
E-mail: finhectep@mail.ru

Усиленное поверхностью комбинационное рассеяние (УПКР) - современный бурно развивающийся метод колебательной спектроскопии, основанный на явлении усиления сигнала комбинационного рассеяния света молекулами, адсорбированными на шероховатых поверхностях или

наночастицах. Исследование методом УПКР соединений, имеющих несколько пространственно разнесенных функциональных групп, каждая из которых способна к химическому взаимодействию с поверхностью, актуально как с точки зрения создания субстратов на основе димеров наночастиц, имеющих зоны «hot spots», так и для описания фундаментальных физико-химических закономерностей адсорбции.

Диаминостильбен (ДАС), молекулы которого имеют сопряженную систему и две расположенные на противоположных концах аминогруппы, является потенциальным модификатором свойств наночастиц серебра. Интересная особенность спектров УПКР ДАС была выявлена при исследовании их зависимости от концентрации лиганда. Как видно из рисунка 1, для УПКР спектра ДАС, соответствующего концентрации лиганда $5\cdot10^{-5}$ М, характерно резкое падение интенсивности и значительное изменение контура.

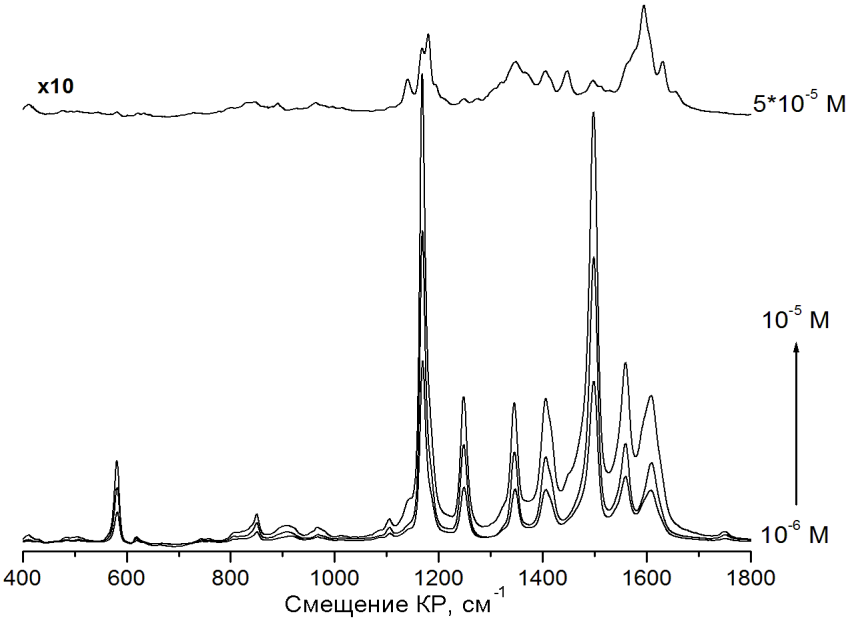


Рис. 1. УПКР спектры ДАС, адсорбированного на наночастицах серебра при различных концентрациях; спектр, соответствующий $C=5\cdot10^{-5}$ М, умножен на 10 и смещен по оси y.

Наблюдаемый эффект, по-видимому, обусловлен двумя основными вкладами, связанными с постепенным заполнением монослоя адсорбата: «эффектом первого слоя», когда наибольшему усилению подвержен сигнал КР от молекул, находящихся в ближайшем к поверхности монослое; и наличием агломератов наночастиц в растворах с концентрациями ДАС, обеспечивающими только частичное покрытие поверхности молекулами адсорбата, что подтверждено нами методами СПЭМ и электронной спектроскопии.

ИК-характеристики комплексов [Ni($^bL_1$ $^bL_2$)] ($^bL_1$, $^bL_2$ - gly, *L*-ala, *DL*-val)

Шагиева Л.С., Берестова Т.В.
Башкирский государственный университет, Уфа
E-mail: Li151993Shagieva03@mail.ru

Структура комплексов [Ni($^bL_1$ $^bL_2$)] (^bL = gly, *L*-ala, *DL*-val), образующихся в результате комплексообразовании *α*-аминокислот с Ni(II), исследуется систематически [1]. Подобные комплексы вызывают большой интерес, направленный на изучение влияния лигандного окружения биологически активного Ni(II) и его способность воздействовать на организм [2].

В данной работе приводятся характеристические полосы поглощения структурных изомеров бис- и разнолигандных комплексов [Ni($^bL_1$ $^bL_2$)] **1-6a,b** (табл.1), образование которых возможно в плоско-квадратной конфигурации.

Таблица 1. Характеристические полосы поглощения комплексов Ni(II) 1-6 (см$^{-1}$).

Комплекс	Выход, % соотношение **a:b**	Полосы поглощения функциональных групп			
		ν_{as} (COO^-)	ν_s (COO^-)	$\Delta\nu_{as,s}$ (COO^-)	ν(C-N)
[Ni(gly)$_2$] **(1a)**	74, **1a:1b** ~ 1:0.8	1584, 1587	1402, 1404	184	
[Ni(gly)$_2$] **(1b)**		1599, 1603	1398	201	
[Ni(*L*-ala)$_2$] **(2a)**	83, **2a:2b** ~ 0.9:1	1586	1410	176	1111
[Ni(*L*-ala)$_2$] **(2b)**		1607	1399, 1405	209	1099
[Ni(*DL*-val)$_2$] **(3a)**	81, **3a:3b** ~ 1:0.8	1593	1392, 1398	198	1108
[Ni(*DL*-val)$_2$] **(3b)**		1611	1385, 1387	225	1101
[Ni(gly)(*L*-ala)] **(4a)**	79, **4a:4b** ~ 0.9:1	1597	1398, 1404	196	
[Ni(gly)(*L*-ala) **(4b)**]		1603	1395, 1393	209	
[Ni(*DL*-val)(*L*-ala)] **(5a)**	80, **5a:5b** ~ 1:1	1590	1408	182	
[Ni(*DL*-val)(*L*-ala)] **(5b)**		1605	1395	210	
[Ni(gly)(*DL*-val)] **(6a)**	84, **6a:6b** ~ 1:0.9	1593	1408, 1404	187	1098
[Ni(gly)(*DL*-val)] **(6b)**		1603	1395, 1393	209	1091

Показано, что величина $\Delta\nu_{as,s}(COO^-)$ может являться критерием отнесения стереоизомеров [Ni($^bL_1$ $^bL_2$)] **1-6a,b**, а смещение полос поглощения комплексов **1-6a,b** относительно комплексов Cu(II) [3] может быть обусловлено природой металла - комплексообразователя.

Список литературы

[1] Kabbani A.T., Ramadan H., Hammud H.H., Ghannoum A.M., Mouneimne Y. // Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. 2005. Vol. 40. 4. P. 339-344.

[2] Roland K.O. Sigel H. // Met. Ions Life Sci. 2007. Vol. 2. P. 63-108.

[3] Berestova T. V., Miftakhova G. V., Amantaeva G. Yu., Kuzina L. G., Amineva N. A., Massalimov I.A. In Compositional Analysis of Polymers An Engineering Approach. Apple Academic Press. 2015. 350 p.

Геометрические, электронные и энергетические характеристики Н-комплекса *п*-н-пропилоксикоричной кислоты с *п*-н-пропилоксифенилазопиридином

Шпилевая К.Е., Федоров М.С.
Ивановский государственный университет, Иваново

В системах мезоген-немезоген возможно образование Н-комплексов, которое понижает температуру перехода кристалл – мезофаза и расширяет область существования последней.

пара-н-Пропилоксикоричная кислота (А) является мезогеном, которая в соединении с таким немезогеном как *пара*-н-пропилоксифенилазопиридин (В) может образовывать Н-комплексы, имеющими большую протяженность и структуру, вытянутую вдоль директора.

Определены барьеры внутреннего вращения различных групп в молекулах А и В. Установлено, что структурная нежесткость молекул в основном определяется возможностью вращения фрагмента $–C_2H_5$ вокруг связи С-С.

Для моделирования Н-комплексов между молекулами А и В использовались их наиболее энергетически выгодные конформеры. Принадлежность к стационарным точкам на поверхности потенциальной энергии определялась расчетом частот колебаний (метод DFT/B97D/6-311++G**).

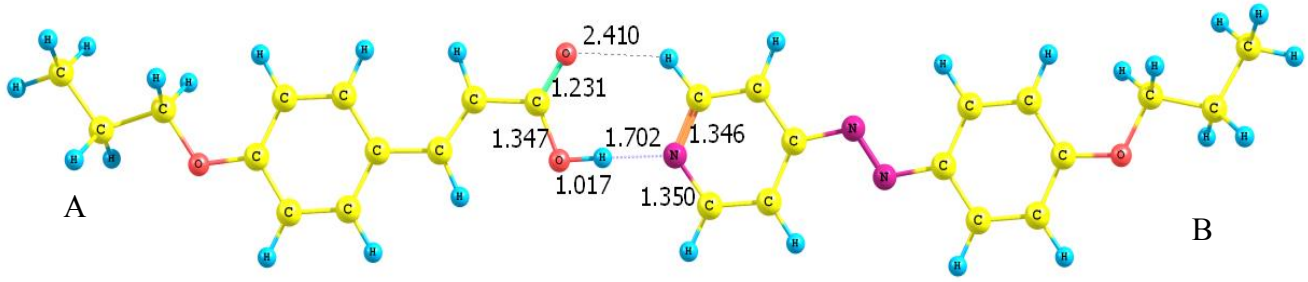


Рис.1. Геометрическое строение Н-комплекса А•••В.

Энергия взаимодействия между двумя молекулами рассчитана по формуле (где SP – расчеты Single Point):

$$\Delta E_{ммв}=E_{комп}(SP)-(E_A(SP) + E_B(SP))$$

Без учета поправки на суперпозицию базисных наборов (BSSE) она составила -14.2 ккал/моль, с ее учетом – -13.7 ккал/моль. Определены элементы тензора поляризуемости комплекса: α_{xx}=855.1; α_{yy}=338.8; α_{zz}=204.3.

Выполненные исследования показали, что Н-комплексы представляют собой систему с достаточной жестким центральным фрагментом, молекулы в которых связаны между собой сильной водородной связью и обладают высокой анизотропией электронной плотности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (базовая часть, проект №3474)

Научный руководитель: д-р хим. наук, проф. Н.И. Гиричева.

СЕКЦИЯ 5
Физическая химия

Термодинамические и структурные характеристики комплексообразования сульфасалазина с циклодекстринами

Абросимова А.А.[1,2], Чибунова Е.С.[1], Волкова Т.В.[1], Кумеев Р.С.[1], Терехова И.В.[1]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново*

[2]*Ивановский государственный университет, Иваново*

E-mail: anzhela.abrosimova@bk.ru

Сульфасалазин представляет собой азосоединение салициловой кислоты с сульфапиридином и широко используется в медицине в качестве противовоспалительного и антибактериального средства. Сульфасалазин плохо растворим в водной среде, в связи с этим поиск эффективных солюбилизаторов для этого лекарственного соединения является актуальной задачей.

Цель данной работы состояла в определении солюбилизирующего действия циклодекстринов по отношению к сульфасалазину. Растворимость сульфасалазина в буферных растворах, имитирующих внутреннюю среду живого организма, была определена при 25 ^{0}C с привлечением метода изотермического насыщения. Обнаружено, что растворимость сульфасалазина существенно зависит от pH. В солянокислом буфере (pH=1.2) сульфасалазин растворяется незначительно и очень медленно, по сравнению с фосфатным буфером (pH=6.8). В присутствии α-, β- и γ-циклодекстринов наблюдается повышение растворимости сульфасалазина, обусловленное процессом образования комплексов включения.

Комплексообразование сульфасалазина с циклодекстринами в фосфатном буфере (pH=7.4) было исследовано с использованием ^{1}H ЯМР и УФ-спектроскопии. Выявлено образование достаточно устойчивых комплексов стехиометрического состава 1:1. Предложена структура образующих комплексов. Проанализировано влияние строения циклодекстрина на термодинамику и механизм комплексообразования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №15-43-03017-р-центр-а).

Термохимия урановольфраматов цезия состава $Cs_4[(UO_2)_4(WO_5)(W_2O_8)O_2]$, $Cs_4[(UO_2)_7(WO_5)_3O_3]$

Бородулина М.Л., Лелет М.И.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E–mail: maryborodulina@mail.ru

Развитие атомной энергетики в России и за рубежом предусматривает наращивание мощности действующих энергоблоков, что приводит к постоянно растущему количеству отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и увеличению радиоактивных отходов. На многих этапах хранения ОЯТ существует высокая вероятность образования ураносодержащих соединений с участием элементов VI группы и продуктов радиоактивного распада, например, радиоактивных изотопов цезия. В связи с этим химия сложных актинид-содержащих комплексов в последние время привлекает все больший интерес многих мировых ученых. На этом фоне изучение урановольфраматов щелочных металлов представляет собой достаточно актуальную тему.

Объекты нашего исследования, урановольфраматы цезия $Cs_4[(UO_2)_4(WO_5)(W_2O_8)O_2]$ (**1**) и $Cs_4[(UO_2)_7(WO_5)_3O_3]$ (**2**), ранее были изучены методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов, и их кристаллические структуры описаны. Однако термодинамические функции **1** и **2** не изучались, хотя знание физико-химических свойств необходимо для решения различных фундаментальных и прикладных задач с участием этих соединений.

Для синтеза **1** и **2** использовали метод высокотемпературного твердотельного синтеза путем спекания навесок исходных веществ, взятых в необходимых стехиометрических соотношениях. В качестве исходных реактивов брали нитрат цезия, оксид вольфрама(VI) и оксид урана(VI). Контроль чистоты и степень превращения реагентов осуществляли посредством рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-6100.

Для расчета стандартной энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(298)$ соединений **1** и **2** экспериментально определяли стандартные энтальпии взаимодействия ряда веществ с водным раствором фтороводородной кислоты. Тепловые эффекты химических реакций измеряли с помощью дифференциального теплопроводящего реакционного калориметра Calvet 2.0 при T=298K.

В ходе работы были изучены температурные зависимости теплоемкости $C_p^\circ = f(T)$ **1** и **2** в области температур 0÷320 K при помощи автоматизированного адиабатического вакуумного калориметра АК-9.02/ВСТ-21 (TERMAX Ltd., Россия). На основании полученных значений $\Delta_f H^\circ$ и $\Delta_f S^\circ$соединений **1** и **2** по соотношению Гиббса-Гельмгольца вычислили его стандартную функцию Гиббса образования $\Delta_f G$ при T=298.15K.

Фазовые равновесия и структура сложных оксидов в системе Y-Fe-Co-O

Брюзгина А.В., Урусова А.С., Черепанов В.А.
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
E-mail: anna.brjuzgina@urfu.ru

Настоящая работа посвящена изучению фазовых равновесий и физико-химических свойств индивидуальных фаз в системе Y - Fe - Co - O при 1373 K на воздухе.

Для изучения фазовых равновесий в системе Y - Fe - Co - O всего было приготовлено 48 образцов с различным соотношением металлических компонентов. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что в изучаемой системе образуется четыре ряда твёрдых растворов: твёрдые растворы на основе CoO, на основе Fe_2O_3, на основе $CoFe_2O_4$ и на основе феррита иттрия $YFeO_{3\pm\delta}$.

По результатам РФА установлено, что замещение железа на кобальт привело к образованию твёрдых растворов состава $YFe_{1-x}Co_xO_{3\pm\delta}$ с $0\leq x\leq 0.45$. Дифрактограмма незамещенного феррита иттрия $YFeO_{3\pm\delta}$ была обработана в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. *Pnma*). Подобно незамещенному ферриту иттрия все полученные однофазные твердые растворы так же были описаны в рамках орторомбической ячейки. Показано, что увеличение содержания кобальта в $YFe_{1-x}Co_xO_{3\pm\delta}$ приводит к монотонному уменьшению параметров и объёма ячеек, что можно объяснить размерным эффектом (r_{Co}^{3+} = 0.75 Å, r_{Fe}^{3+} =0.785 Å).

В результате проделанной работы в изучаемых условиях диаграмма состояния Y - Fe - Co - O была разбита на 8 фазовых полей (рис. 1).

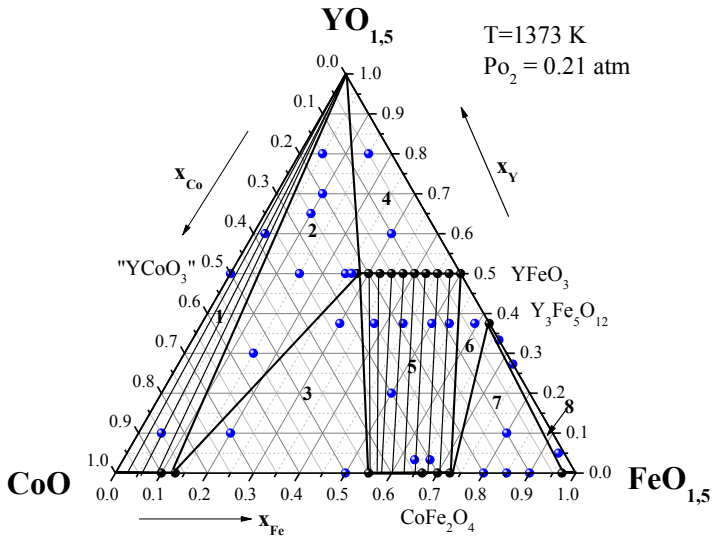


Рис. 1. Изобарно-изотермической разрез диаграммы состояния системы Y-Fe-Co-O при 1373 K на воздухе.

О роли стерических и электронных факторов на реакционную способность 1,1'-диэтилферроцена, 1,1'-диацетилферроцена и 1,1'-дифенилфосфинферроцена в апротонных и гидроксилсодержащих растворителях по отношению к пероксиду водорода

Зайцева К.С., Галкина М.С., Климова М.Н., Фомин В.М.
Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: niih325@bk.ru

Методом электронной спектроскопии изучены особенности окисления $Fc(C_2H_5)_2$ (ДЭФ), $Fc(COCH_3)_2$ (ДАФ) и $Fc(PPh_2)_2$ (ДФФ) пероксидом водорода в апротонных (диоксан, ацетонитрил) и гидроксилсодержащих (этанол, ацетонитрил-вода, вода) растворителях. Показано, что реакционная способность указанных металлокомплексов по отношению к окислителю определяется электронодонорными (электроноакцепторными) свойствами заместителей, их размерами и способностью к специфической сольватации используемым растворителем, что позволяет представить реакционную способность в виде следующего ряда ДЭФ >ДАФ>ДФФ. При окислении ДАФ и ДФФ их реакционная способность в апротонных растворителях существенно меньше, чем в гидроксилсодержащих.

Обсуждаются вероятные механизмы окисления металлокомплексов. При окислении ДЭФ наиболее вероятным является протекание реакции либо через стадию протонирования металлакомплекса по атому металла, либо через стадию образования тройного комплекса $(C_2H_5)_2Fc\cdot H_2O_2\cdot HX$. Отличительной особенностью окисления ДАФ является прямое участие заместителя в исследуемом процессе. При координации с металлокомплексом пероксид водорода занимает мостиковое положение между атомом металла и электрофильным атомом углерода карбонильной группы заместителя. Кислота при этом координируется с атомом кислорода этой же карбонильной группы, что увеличивает электрофильность атома углерода и тем самым способствует переносу электрона с атома железа на пероксид водорода. При окислении $Fc(PPh_2)_2$ образование катиона ферроцения $Fc^+(PPh_2)_2$ рассматривается как результат редокс-изомерии ферроценилфосфониевого катиона $Fc(PPh_2)P^+Ph_2$, образование которого возможно по реакции протонированного комплекса $Fc(PPh_2)P(H^+)Ph_2$ с H_2O_2.

Список литературы

[1] Fomin V.M., Terekhina A.A., Zaitseva K.S. Mechanism of the reaction of 1,1′-diethylferrocene and decamethylferrocene with peroxides in organic solvents // Russian Journal of General Chemistry. December 2013. V. 83 Issue 12. P. 2324-2330. DOI: 10.1134/S1070363213120177

[2] Грин М. Металлорганические соединения переходных металлов. М.: Мир. 1972. С.172.

[3] Lauher J.W., Hoffman R. // J. Am. Chem. Soc. 1976. V. 98. № 7. P. 1729.

Коэффициенты межфазного распределения и изменения энергии Гиббса переноса пиридоксина из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель

Гамов Г.А.[1], Хохлова А.Ю.[2], Шарнин В.А.[1,2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново*
E-mail: georgegamov38@gmail.com

Непосредственные измерения растворимости органических и неорганических веществ в липидных мембранах сопряжены со значительными трудностями. По этой причине в качестве моделей этих мембран зачастую выступают органические растворители. Для оценки биораспределения лекарственных веществ часто используется *н*-октанол. Также применяют гексан, неполярный растворитель, который имитирует окружение распределяемого вещества в центре фосфолипидного бислоя.

Для определения макроскопического изменения энергии Гиббса переноса пиридоксина из воды в водно-этанольный растворитель был выбран метод распределения между несмешивающимися фазами. Результаты исследования сведены в таблицу.

Таблица. Коэффициенты межфазного распределения и изменения энергии Гиббса переноса пиридоксина из воды в водно-диметилсульфоксидные смеси.

X_{EtOH}	0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.5
$C^0(PN)\cdot 10^4$, моль/л	1.5365	1.5355	1.5360	1.5360	1.5360	1.5360
$[PN]^{Hex}\cdot 10^4$, моль/л	0.0581	0.0818	0.1847	0.0582	0.0578	0.0652
$[PN]^{H2O}\cdot 10^4$, моль/л	1.4784	-	-	-	-	-
$[PN]^{H2O\text{-}DMSO}\cdot 10^4$, моль/л	-	1.4537	1.3513	1.4778	1.4782	1.4708
K_{p1}	0.0393	-	-	-	-	-
K_{p2}	-	0.0563	0.1367	0.0392	0.0391	0.0443
$\Delta_{tr}G^o(PN)\pm 0.20$, кДж/моль	0	0.89	3.09	0	-0.01	0.30

Полученные данные использованы для оценки коэффициентов проницаемости гексана для пиридоксина из водно-диметилсульфоксидного растворителя. Установлены области состава бинарного растворителя, в которых диффузия пиридоксина сквозь модельную мембрану в водную среду максимальна.

Работа выполнена в НИИ термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (договор № 16-33-60017) и гранта Президента РФ.

Кинетика и механизм окисления ферроценилметанола пара-хиноном

Геворгян В.А., Зайцева К.С., Галкина М.С., Климова М.Н.
Научный руководитель проф. Фомин В.М.
Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского
Нижний Новгород
E-mail: niih@bk.ru

Хиноны находят широкое применение в промышленности (например, антрахиноновые красители), в органическом синтезе (дегидрирующие агенты) и в природе, где они играют важную роль как переносчики электронов в дыхательных и фотосинтетических цепях биологических систем. Хиноны — сильные окислители.

Целью данной работы явилось изучение кинетических закономерностей и механизма окисления ферроценилметанола ($FcCH_2OH$) пара-хиноном (ПХ) в присутствии хлорной и трифторуксусной кислот в апротонных и гидроксил содержащих растворителях. Поскольку $FcCH_2OH$ легко протонируется сильными кислотами с образованием α-ферроценилкарбениевого иона FcC^+H_2, сначала был изучен этот процесс. Показано, что в присутствии хлорной кислоты образование указанного иона характеризуется появлением полосы поглощения с λmax = 600нм в электронном спектре реакционной смеси. С течением времени это полоса смещается в длинноволновую область, что, по-видимому, является следствием превращения этого катиона в соответствующий катион ферроцения в результате редокс-изомерии, которая была известна и ранее. Катион ферроцения характеризуется полосой поглощения с λmax = 626нм. Протонирующая способность трифторуксусной кислоты существенно ниже, чем хлорной. Чтобы исключить наложение процесса протонирования $FcCH_2OH$ на процесс его окисления, изучение кинетики окисления проводили в присутствии трифторуксусной кислоты. Установлено, что скорость окисления зависит от природы растворителя уменьшаясь в ряду: ацетонитрил>ацетонитрил-вода(2,5-0,5)>диоксан>этанол, который отражает влияние специфической и не специфической сольватации реагентов. Установлено, что в области малых концентраций кислоты кинетическое уравнение реакции имеет вид:

$$W_0 = k_{эфф}[FcCH2OH][ПХ][HX]$$

На основании полученных данных, предложены два механизма реакции, отличающиеся друг от друга способом координации реагентов в предреакционных комплексах : a) $HOCH_2Fc \cdot ПХ \cdots HX$, b) $[HOCH_2Fc^+ — H \cdots ПХ]X^-$

Уменьшение скорости реакции в гидроксилсодержащих растворителях можно объяснить образованием водородных комплексов между ними и пара-хиноном, что затрудняет образованием указанных выше предреакционных комплексов.

Физико-химические свойства преднизолона и гидрокортизон ацетата

Гусарова Е.В., Шипилова А.С., Князева С.С.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: gusarova_ev@bk.ru

Преднизолон ($C_{21}H_{28}O_5$) и гидрокортизон ацетат ($C_{23}H_{32}O_6$) относятся к ряду глюкокортикостероидных гормонов. Преднизолон является иммунодепрессивным, противовоспалительным и противоаллергическим препаратом. Он увеличивает содержание в крови эритроцитов и тромбоцитов, снижает – лимфоцитов, моноцитов, базофилов. Гидрокортизон ацетат обладает противошоковым, антитоксическим, антиэкссудативным, противозудным и антиаллергическим действием. Он снижает количество Т-лимфоцитов в крови, снижает образование фиксированных иммунных комплексов, повышает уровень гликогена в печени и многое другое.

Изучаемые нами биологически активные вещества приобретены в фирме Fluka и согласно паспорту на реактивы являются индивидуальными соединениями с содержанием основного вещества не менее 99%.

С помощью калориметрии сгорания были получены энтальпии сгорания исследуемых веществ. Для полноты сгорания преднизолона и гидрокортизон ацетата в качестве дополнительного вещества использовали бензойную кислоту. По полученным данным рассчитали энтальпии образования данных биологически активных веществ. Значение данных величин для гидрокортизон ацетата представлено в ранее опубликованной работе [1].

Преднизолон имеет две полиморфные модификации, а также сесквигидрат. С помощью порошковой рентгенографии нами установлено, что имеющийся у нас образец относится к форме II (дифрактометр рентгеновский XRD-6000 фирмы Shimadzu). Перекристаллизацией из метанола мы получили сесквигидрат преднизолона, который подвергли дегидратации при 104°С и получили преднизолон в форме I.

С помощью низкотемпературной рентгенографии проведено исследование теплового расширения гидрокортизон ацетата, преднизолона в формах I и II в интервале температур 150-450К, а также для сесквигидрата преднизолона в температурном интервале 150-350К. В программном комплексе DTC для всех веществ рассчитали коэффициенты теплового расширения. На основании полученных данных построили фигуры коэффициентов теплового расширения при различных температурах, демонстрирующие приоритетные направления при тепловом расширении. Также были построены 3D фигуры коэффициентов теплового расширения. На основании зависимости объема элементарной ячейки от температуры рассчитана температурная зависимость плотности исследуемых биологически активных веществ.

Список литературы

[1] A.V. Knyazev, N.N. Smirnova, A.S. Shipilova, V. N. Larina, E.V Gusarova, S.S. Knyazeva // J Therm Anal Calorim (2016) 123:2201-2206.

Кислотно-основные равновесия и кинетика комплексообразования порфиринов с сильнодеформированной структурой

Дао Т.Н., Пуховская С.Г., Доманина. Е.Н., Ерзунов Д.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
E-mail: namke@mail.ru

Анализ литературных данных [1,2] показал, что введение большого числа заместителей на периферии порфиринового макроцикла может вызывать нарушение плоской структуры молекулы, и как следствие, приводит к снижению ароматичности молекулы и некоторому обособлению пиррольных и пирролениновых фрагментов, при этом сильно изменяются как кислотно – основные, так и координационные свойства порфирина.

В настоящей работе представлены результаты исследования кислотно-основных свойств и процессов образования металлокомплексов двух серии порфиринов с различной природой заместителей : мезо-нитро замещенных производных октаэтилпорфирина, *мезо*-замещенных *β*-бром-производных порфина в различных средах.

Методом спетрофотометрического титрования изучены кислотно-основные свойства данных соединений в системах: ацетонитрил- 1,8-диазабицикло[5,4,0] ундец-7-ен (ДБУ) и ацетонитрил – хлорная кислота. Определены константы кислотной и основной ионизации. Анализ ЭСП и кривых титрования позволил выделить моно- и дважды- ионнизированные формы порфиринов и области их существования в растворах.

Кинетику реакции образования металлокомплесов порфиринов с ацетатами d- металлов изучена в протонодонорных и протоноакцепторных средах измерили спектрофотометрическим методом.

Определены кинетические и энергетические параметры реакции комплексообразования для каждого порфирина. Установлено, что скорость реакции образования металлопорфиринов в присутствии сильного органического основания – возрастает примерно 3 – 4 порядка по сравнению с ацетонитрилом. При этом наблюдается закономерное снижение энергетических параметров реакции. Это очевидно обусловлено отсутствием энергетических затрат на деформацию и разрыв N−H связей реакционного центра, а также более сильной поляризацией молекулы, и как следствие, более высокой степенью сольватации анионных форм порфиринов в переходном состоянии.

Список литературы

[1] Senge M. O., Kalisch W. W. Synthesis and Structural Characterization of Nonplanar Tetraphenylporphyrins and Their Metal Complexes with Graded Degrees of *β*-Ethyl-substitution // Inorg. Chem. 1997. V. 36. N. 26. P. 6103 – 6116.

[2] Голубчиков О. А., Пуховская С. Г., Кувшинова Е. М. Строение и свойства пространственно искаженных порфиринов // Успехи химии. 2005. Т.74. № 3. С. 263 – 284.

Диэлектрические свойства Н-комплексов на основе 4-н-гептилоксибензойной кислоты

Дицина О.Ю., Сырбу С.А.
Ивановский государственный университет, Иваново
E-mail: dicina@bk.ru

Рабочие характеристики приборов визуальной индикации, использующих электрооптические эффекты жидких кристаллов, зависят от анизотропии диэлектрических свойств мезогенов [1]. Поэтому измерение компонент тензора диэлектрической проницаемости весьма важно при разработке и оценке новых материалов. Кроме того, следует ожидать, что особенности ассоциативного состояния супрамолекулярных жидких кристаллов должны проявляться в анизотропных физических характеристиках мезофаз.

Исходя из вышесказанного, объектами нашего исследования явились *п-н*-гептилокибензойная кислота (I) и *п-н*-гептилокси-*п'*-цианобифенил (II), а также Н-комплексы на их основе.

Мезоморфные свойства индивидуальных компонентов, а также комплексов, были исследованы методами поляризационной термомикроскопии и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Анализ кривых ДСК, полученных в режиме нагревания, показал, что кислота обладает смектической мезофазой и двумя нематическими субфазами, а *п-н*-гептилокси-*п'*-цианобифенил и Н-комплексы обладают только нематическими субфазами.

Диэлектрические свойства данной системы были исследованы методом диэлькометрии. Наибольшее отрицательное значение анизотропии диэлектрической проницаемости наблюдается в системе при соотношении 1(I):2(II). При соотношении в системе 2(I):1(II) значение диэлектрической анизотропии в обеих нематических субфазах близко к нулю. Обнаруженный экспериментальный факт может свидетельствовать об образовании в системе тримера за счет водородного связывания, в котором компенсируется высокое значение дипольного момента цианогруппы.

Заслуживает внимания факт смены знака анизотропии диэлектрической проницаемости смесей по сравнению с индивидуальными компонентами. Все исследуемые смеси, за исключением эквимолярной, в обеих нематических субфазах имеют небольшую отрицательную диэлектрическую анизотропию. Эквимолярная смесь меняет знак анизотропии диэлектрической проницаемости с положительного, в низкотемпературной нематической субфазе, на отрицательный, в высокотемпературной. Объяснить обнаруженный экспериментальный факт можно изменением геометрии Н-комплекса состава 1:1. Можно предположить, что комплекс, имеющий линейную форму в низкотемпературной нематической субфазе, при переходе в высокотемпературную становится ангулярным.

Список литературы

[1] Гребёнкин М.Ю., Иващенко А.В. // Жидкокристаллические материалы. – М.: Химия, 1989. – 288 с.

Влияние природы низкомолекулярной жидкости на сорбционные свойства нанокластерных полиоксометаллатов

Еремина Е.В, Адамова Л.В, Гржегоржевский К.В., Остроушко А.А.
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
E-mail: ekaterina-eremina@rambler.ru

Нанокластерные полиоксометаллаты (ПОМ) – класс соединений, молекулы которых состоят из сотен атомов и имеют разнообразные структуры (тор, сфера и пр.). Благодаря своему строению ПОМ можно применять в качестве каталитических и сенсорных материалов и средств направленного переноса лекарств в организме. Для понимания механизмов этих процессов необходимы знания сорбционных свойств нанокластерных полиоксометаллатов.

Цель работы состоит в изучении влияния природы низкомолекулярной жидкости (НМЖ) на сорбционные свойства нанокластерных полиоксометаллатов, определении термодинамических и кинетических параметров взаимодействия компонентов, оценке устойчивости ПОМ в среде паров низкомолекулярной жидкости.

В качестве объектов исследования были использованы молибденсодержащие полиоксометаллаты со структурой букибола:
Mo_{132}: $(NH_4)_{42}[Mo^{VI}_{72}Mo^{V}_{60}O_{372}(CH_3COO)_{30}(H_2O)_{72}]\cdot 300H_2O\cdot 10CH_3COONH_4$;
$Mo_{72}Fe_{30}$:$[Mo_{72}Fe_{30}O_{252}(CH_3COO)_{12}\{Mo_2O_7(H_2O)\}_2\{H_2Mo_2O_8(H_2O)\}(H_2O)_{91}]\cdot 150H_2O$; А также ПОМ торообразного строения:
Mo_{138}:$(NH_4)_{32}[Mo^{VI}_{110}Mo^{V}_{28}O_{416}H_6(H_2O)_{58}(CH_3CO_2)_6]\cdot 250H_2O$.

Получение полиоксометаллатов осуществляли по известной методике путем синтеза и последующей кристаллизации в водных растворах.

Изучена кинетика и равновесная изотермическая сорбция паров метанола, бензола, ацетона образцами при 298К, использовали весовой вариант сорбционного метода. Рассчитаны разности химических потенциалов НМЖ $\Delta\mu_1$, полиоксометаллатов $\Delta\mu_2$, энергии Гиббса взаимодействия компонентов Δg^m. Стабильность структуры ПОМ под действием сорбатов оценивали с помощью спектров отражения, полученных на ИК–Фурье–спектрометре NICOLET 6700 с использованием приставки НПВО.

Показано, что наибольшую сорбционную способность образцы проявляют к парам метанола, наименьшую – к парам бензола. При этом, чем больше сорбционная способность полиоксометаллатов по отношению к сорбату, тем более отрицательны энергии Гиббса Δg^m взаимодействия компонентов.

Для Mo_{132}обнаружена аномальная кинетика сорбции паров НМЖ при малых давлениях (p/p_s). Это может быть связано со сложной структурой ПОМ и ее релаксацией в процессе сорбции.

Сохранение характеристических пиков, отвечающих за структуру ПОМ Mo_{138} и Mo_{132}, свидетельствуют о ее неизменности в процессе сорбции, в отличие от $Mo_{72}Fe_3$, который разрушается в процессе сорбции.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 15-03-03603.

Протолитические и таутомерные равновесия пиридоксина в водно-диметилсульфоксидном растворителе

Завалишин М.Н.[1], Гамов Г.А.[1], Шарнин В.А.[1, 2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново*
E-mail: zavalishin00@list.ru

Целью настоящей работы является изучение влияния водно-диметилсульфоксидного растворителя на протолитические и таутомерные равновесия с участием пиридоксина (рис.).

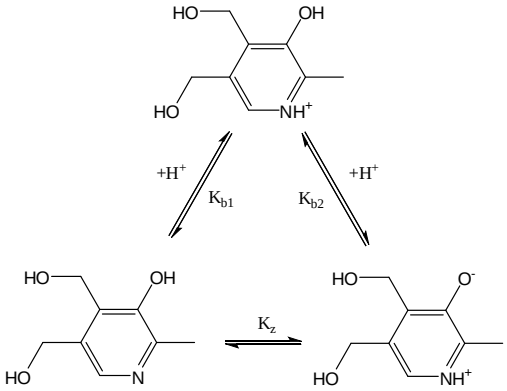


Рисунок. Протолитические и таутомерные равновесия пиридоксина.

В качестве объекта исследования в настоящей работе выбран пиридоксин, который является одной из свободных форм витамина B_6. Пиридоксин играет ключевую роль в метаболизме аминокислот, жиров и углеводов, а также биосинтезе гормонов, нейротрансмиттеров и гема.

Результаты определения констант протолитические и таутомерные равновесия сведены в таблицу.

Таблица. Константы протонирования и таутомерного равновесия пиридоксина в растворителе вода-ДМСО при атмосферном давлении и T = 298.2 ± 0.1 K

X_{DMSO}	0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.5	0.7	0.8	0.9
lg K_b±0.02	4.969	4.602	4.152	3.910	3.656	3.461	3.305	4.094	4.328
K_z±0.10	2.35	3.51	2.51	2.28	0.28	0.03	-	-	-

Анализ термодинамических функций переноса реакции протонирования пиридоксина и реагентов показал, что нейтральная форма вносит

доминирующий вклад в изменение энергии Гиббса переноса реакции только при X_{DMSO} = 0.1 м.д. При высоком содержании ДМСО в смешанном растворителе изменение энергии Гиббса переноса нейтральной формы пиридоксина определяется различием в сольватации пиридоксина и протона. Снижение эффективности сольватации цвитер-ионной формы при $X_{DMSO} > 0.2$ м.д. обеспечивает рост константы протонирования пиридоксина.

Исследование термодинамических характеристик и физико-химических свойств ПАМА-С60 с различным содержанием фуллерена

Ильичёв А.С.[1], Маркин А.В.[2]
[1] *Школа юного исследователя Института прикладной физики РАН, Нижний Новгород*
[2] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*
E-mail: impulsgraw@ymail.com

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 [1-6].

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 $C_p^o = f(T)$ фуллеренсодержащих полиаллил-метакрилатов (ПАМА-C_{60}) с различным

процентным содержанием фуллерена в полимере 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, исходного гомополимера и фуллерена C_{60}; установлено влияние C_{60} на термодинамические свойства ПАМА-C_{60} и их термическую устойчивость. Выявлено, что введение фуллерена C_{60} в состав макромолекул виниловых полимеров приводит к улучшению эксплуатационных свойств последних.

Отмечено, что полученные численные значения термодинамических величин для ПАМА-C_{60} являются справочными данными, которые впоследствии могут быть использованы для построения технологических моделей получения новых материалов на основе фуллеренсодержащих полимеров.

Список литературы

[1] Бовина М.А., Беспалова Н.Б., Ходжаева В.Л., Ребров А.И., Семенов О.Б., Теплицкая Г.Л. // Высокомолек. соед. Сер. А. 1999. V. 41. P. 917 – 922.

[2] Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода// Усп. физ. наук. 1995. Т. 165. № 9. С. 977 – 1009.

[3] Изотов А.Д., Шебершнева О.В., Гавричев К.С. // Тр. Всерос. конф. по термическому анализу и калориметрии. – Казань. 1996. С. 200 – 2002.

[4] Лебедев Б.В., Маркин А.В. Термодинамические свойства полифуллеритов С60 // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. С. 419 – 421.

[5] Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. Автоматический низкотемпературный калориметр // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195–197.

[6] Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Боронина И.Е., Назарова О.В. Термодинамические свойства звездообразного фуллеренсодержащего поли-N-винилпирролидона // Журн. физической химии. 2006. Т. 80. № 6. С. 861 – 868.

[7] Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. Фуллерены. – М.: Экзамен, 2004. – 688 с.

Кинетика восстановления тетрахлорида германия водородом в присутствии вольфрама

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

В настоящее время германий находит широкое применение в микро- и наноэлектронике, фотовольтаике, а также в современной полупроводниковой промышленности. Мировое потребление германия увеличивается с каждым

годом, стоимость германия находится на высоком уровне, порядка 2000 $/кг. Таким образом, остро стоит вопрос о снижении себестоимости германия, а также увеличение промышленной и экологической безопасности его производства.

В качестве носителя катализатора из вольфрама использовались зольные микросферы специально отобранной фракции 112–125 мкм и фракции 100–160 мкм. В качестве исходного металлоорганического соединения вольфрама использовали гексакарбонил вольфрама $W(CO)_6$.

Для экспериментального определения основных кинетических параметров каталитического восстановления тетрахлорида германия водородом была разработана экспериментальная установка.

Восстановление тетрахлорида германия водородом в присутствии катализатора на основе вольфрама, нанесенного на зольные микросферы показало, что реакция

$$GeCl_4 + 2H_2 \leftrightarrow Ge + 4HCl$$

протекает с 96 % конверсией по тетрахлориду германия при температуре 973К.

Дальнейшее увеличение температуры реакции было нецелесообразно, так как приводило к изменению состава катализатора. При этом образовывались тёмно-фиолетовые кристаллы хлорида вольфрама (VI):

$$W + 2GeCl_4 + H_2 \rightarrow WCl_6 + 2Ge + 2HCl.$$

Восстановление тетрахлорида германия водородом описывается уравнениями нулевого порядка, что свидетельствует о высокой адсорбции реагирующих веществ на катализаторе:

$$\ln V_0 = (4{,}05 \pm 1{,}22) - (0{,}16 \pm 0{,}05) \cdot \ln C,$$

где V_0 – скорость химической реакции, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$; C – текущая концентрация тетрахлорида германия, моль·л$^{-1}$.

Кажущиеся энергия активации восстановления тетрахлорида германия водородом составила 32,3±9,7 кДж·моль$^{-1}$.

В ходе проведенных исследований был предложен механизм реакции каталитического восстановления тетрахлорида германия водородом в присутствии катализатора на основе вольфрама.

Введение в зону реакции катализатора на основе вольфрама, нанесенного на зольные микросферы, позволило снизить температуру проведения реакции и достичь конверсии по тетрахлориду германия на уровне 96 %.

Сравнение свойств Pd, Rh, Pt – содержащих катализаторов в модельных реакциях гидродегалоидирования моногалогенбензолов

Калмыков П.А., Клюев М.В.
Ивановский государственный университет, Иваново
E-mail: k_p.a@mail.ru

Разработка катализаторов процесса гидрогенизационного дегалоидирования (гидродегалоидирования (ГДГ)) галогенорганики в мягких условиях является актуальной задачей, поскольку этот способ утилизации отработанных галогенорганических соединений существенно экологичнее, чем сжигание и захоронение. В работе представлены результаты ГДГ модельных субстратов (хлорбензол, бромбензол или йодбензол) в мягких условиях при T = 45 ºC, P_{H_2}=0.1МПа, в присутствии катализаторов, представляющих собой активированный уголь (C) марки M200 и наноалмазы (НА) RUDDM 0-500 нм, на которых из соответствующих прекурсоров закрепляли Pd, Rh или Pt с последующим восстановлением полученных материалов формиатом лития.

Реакции ГДГ проводили следующим образом: в стеклянный реактор, снабженный рубашкой для термостатирования и магнитной мешалкой для перемешивания, под слой растворителя (10 мл) помещали 30 мг катализатора (0.5 мас. % Pd/C, или 1 мас. % Rh/C, или 1 мас. % Pt/C, или 0.5, 1.0 и 2.0 мас. % Pd/НА) и 10 мг $NaBH_4$. Проводили активацию в течение 10 мин, затем в токе водорода вносили 1 ммоль субстрата и вели его гидрирование в мягких условиях при T = 45 ºC, P_{H_2}=0.1МПа в течение 2 часов. Наблюдаемую скорость реакции измеряли волюмометрическим методом по поглощению водорода. Анализ продуктов реакции гидрирования проводили методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на серийном хроматографе модели 3700 с пламенно-ионизационным детектором. Степень превращения моногалогенбензолов определяли методом потенциометрического титрования 0.01Н раствором $AgNO_3$.

Все синтезированные катализаторы оказались активными в модельных реакциях в приведенных условиях. Наибольшую скорость реакции и конверсию галогенбензолов показали катализаторы на основе Pd. Скорость реакции ГДГ уменьшается в ряду хлорбензол, бромбензол >> йодбензол. Конверсия моногалогенбензолов в среде этанола не превышала 20 %. Данный факт может говорить о том, что либо из-за контакта с образующимися в ходе реакции галогенид-ионами, которые взаимодействуют с активными центрами катализаторов и переводят его из рабочего состояния Me^0 в окисленное Me^{2+}, неспособное активировать водород, реакция прекращается, либо галогенид-ионы закрепляются и держатся на контактных центрах довольно долго, снижая скорость процесса. Подбор условий жидкофазного ГДГ с высокой степенью конверсии требует дополнительных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФСР (конкурс УМНИК-2014).

Конформационное многообразие криптофикса 2.2.2.BB и его комплексов с катионом K^+

Киселева М.М.
Санкт – Петербургский государственный университет, Санкт – Петербург
E-mail: mariakis94@mail.ru

Одним из необходимых условий эффективного проведения реакции нуклеофильного радиофторирования для получения радиофармпрепаратов для позитронной эмиссионной томографии является использование межфазных катализаторов (МФК), в качестве которых наибольшее применение нашли криптанды. Их действие основано на способности образовывать с катионами щелочных металлов устойчивые координационные соединения, в которых ион металла экранирован окружающими атомами криптанда от молекул растворителя и противоиона. МФК переносят ^{18}F-анион из водной фазы циклотрона в среду апротонного полярного растворителя, где $^{18}F^-$ имеет бóльшую реакционную способность по сравнению с акватированной формой. В качестве МФК в синтезе радиофармпрепаратов может выступать криптанд 2.2.2.BB (5,6,14,15-дибензо-4,7,13,16,21,24-гексаоксо-1,10-диазабицикло [8.8.8]гексакозан).

Цель работы – изучение популяций конформаций K 2.2.2.BB и его комплекса с ионом K^+, расчет свободной энергии образования комплекса и энтальпии связывания катиона с криптандом.

Квантово-химические расчеты выполнены с использованием программного пакета Gaussian 09 в приближении метода функционала плотности. Был применен функционал B3LYP с базисным набором 6-31++G(d,p). Все рассчитанные структуры не имеют виртуальных частот и соответствуют минимумам энергии.

Для всех конформеров были рассчитаны энергии с учетом нулевых колебаний (E^0), свободные энергии (G), их относительные значения (ΔE^0, ΔG). Число возможных углов вращений вокруг различных связей у K 2.2.2.BB равно 27, следовательно, набор конформеров очень велик. Были отобраны несколько конформеров с открытой полостью (1-4), позволяющей катиону металла свободно проникнуть к электронодонорным центрам, и один с закрытой (5). Конформер 4 имеет минимальную энергию. Энергии конформеров 1-3 отличаются от энергии конформера 4 не более, чем на 10 кДж/моль, что находится в пределах термических флуктуаций. Энергия 5 конформера существенно выше первых четырех и, таким образом, его популяция пренебрежимо мала. Для комплексов с катионом рассчитаны энергии, свободные энергии образования комплексов из соответствующих конформеров и катиона, энергии связывания криптанда и K^+. Наиболее высокая энергия связывания была обнаружена в комплексах с конформерами 2 и 4. При этом структура конформера 4 претерпевает довольно сильные изменения. Энергия связывания максимальна у комплекса 4, тогда как свободная энергия образования больше у комплекса, образованного из конформации 2.

Влияние содержания хлора в фуллерене C_{60} на его антиокислительные свойства

Ковтун Д.Н.[1], Жила Р.С.[1], Трошин П.А.[2]
[1]*Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины, г. Киев, Украина*
[2]*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия*
E-mail: zhylars2@ukr.net

Нами установлено, что свободный фуллерен и его экзомодифицированные (галогенированные) производные в модельных реакциях окисления бензилового спирта ингибируют радикально-цепные процессы. Известно, что во время окисления бензилового спирта образуются и участвуют в элементарных стадиях два типа свободных радикалов: алкильные $R^{\bullet}$ ($C_6H_5C^{\bullet}HOH$) и пероксильные $ROO^{\bullet}$ {$C_6H_5C(OO)^{\bullet}HOH$}. Обрыв цепей окисления бензилового спирта фуллеренами (Full) проходит по реакциям:

$$ROO^{\bullet} + Full \rightarrow ROOFull^{\bullet},$$

$$R^{\bullet} + Full \rightarrow RFull^{\bullet}.$$

Нами получены константы скорости обрыва цепей инициированного окисления бензилового спирта по алкильных ($k_{R\cdot}$) и пероксильных ($k_{ROO\cdot}$) радикалах соответствующими фуллеренами, а также рассчитанные доли участия ингибитора в обрыве цепей окисления с пероксильными радикалами (β) при различных парциальных давлениях кислорода P_{O_2} (табл.).

Таблица. Константы скорости обрыва цепей инициированного окисления бензилового спирта фуллеренами при 50°С.

Фуллерены	$k_{ROO\cdot}$, 10^2, л /(моль·с)	$k_{R\cdot}$, 10^7, л /(моль·с)	Доля $ROO^{\bullet}$,%	
			0,1 МПа O_2	0,02 МПа O_2
C_{60}	1,4	1,3	23,4	6
$C_{60}Cl_6$	4,46	1,5	27,3	7,3
$C_{60}Cl_{12}$	18,2	1,0	70,7	31,6
$C_{60}Cl_{28}$	5,47	2,37	22,5	5,7

Наличие в молекуле фуллерена шести атомов хлора увеличивает константу скорости обрыва цепей инициированного окисления бензилового спирта по пероксильных радикалах ($k_{ROO\cdot}$) в три раза по сравнению со свободным фуллереном, двенадцати атомов – 12,7 раза, а двадцати восьми атомов – только в 3,8 раза (рис.). Полученные результаты позволяют оценить потенциальные возможности этих соединений как электроноакцепторов и в дальнейшем использовать в качестве антиоксидантов.

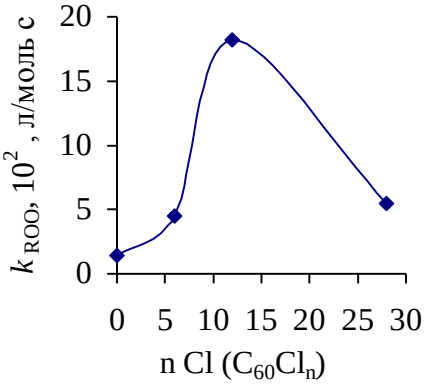


Рис. Зависимость константы скорости обрыва цепей инициированного окисления бензилового спирта по пероксильных радикалах от содержания хлора в модифицированных фуллеренах.

Таким образом, нами впервые обнаружена немонотонность изменения констант скорости обрыва цепей инициированного окисления бензилового спирта по пероксильных радикалах хлорсодержащими фуллеренами в зависимости от степени их хлорирования. Показано, что в ряду $C_{60}Cl_6$, $C_{60}Cl_{12}$ та $C_{60}Cl_{28}$ наиболее эффективным ингибитором является $C_{60}Cl_{12}$.

Термодинамика комлексообразования аниона янтарной кислоты с ионом Co^{2+} в водно-этанольном растворителе

Корышев Н.Е., Тукумова Н.В., Усачева Т.Р.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
E-mail: OXT@isuct.ru

Исследовано влияние состава водно – этанольного растворителя на смещение равновесий реакции комплексообразования аниона янтарной кислоты с ионами кобальта (II). Проведен анализ соотношения термодинамических характеристик комплексообразования и сольватации реагентов (рис.).

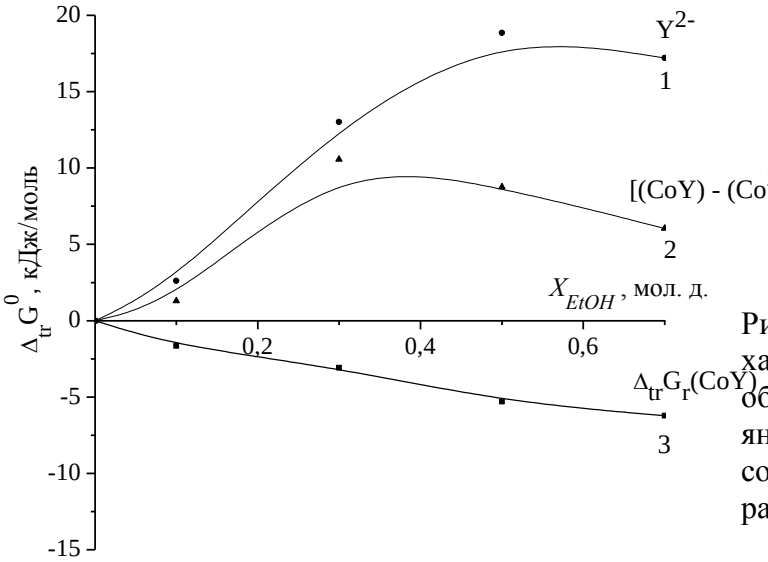


Рис. Термодинамические характеристики реакции образования комплексов аниона янтарной кислоты с ионами Co^{2+} и сольватации реагентов в растворителе вода – этанол.

Величины $\Delta_{tr}G^0_r$ из воды в водно – этанольные растворители были рассчитаны с использованием литературных значений констант устойчивости сукцинатных комплексов кобальта (II) в водно-этанольных средах [1]. Значения $\Delta_{tr}G^0$ (Y^{2-}) определены с помощью метода растворимости. Основной вклад в изменение энергии Гиббса реакции комплексообразования вносит ослабление сольватации анионов янтарной кислоты, который лишь частично компенсируется различиями в $\Delta_{tr}G^0$ сольватации комплексного иона и иона комплексообразователя.

Список литературы

[1] Чан Тхи Зъеу Тхуан //Автореф. Дис. … канд. хим. наук. Иваново. 2015. 16 с.

Энтальпии образования производных этилового эфира 2-циано-3 (5-арил-2-фурил) акриловой кислоты в твердом состоянии

Кос Р. [1], Собечко И. [1], Горак Ю. [2], Сергеев В. [1]
[1]*Национальный университет "Львовская политехника", Львов*
[2]*Львовский национальный университет им. И.Франка, Львов*
E-mail: phys.chem.lp@gmail.com

Гетероциклические соединения широко распространены в природе. Многие из них, особо важные для живых организмов, так как служат основными компонентами в биологических процессах. В частности, производные фуранового цикла используются в качестве исходных веществ при синтезе биологически активных соединений, которые проявляют антибактериальные, противосудорожные и противоопухолевые свойства. Определение термодинамических свойств таких соединений позволяет оптимизировать процессы их синтеза, очистки и применения.

Для исследований были выбраны следующие производные фурана:
этиловый эфир 2-циано-3 (5-фенил-2-фурил) акриловой кислоты (I);
этиловый эфир 2-циано-3 [5- (4-метилфенил) -2-фуран] акриловой кислоты (II);
этиловый эфир 2-циано-3 [5- (3-нитрофенил) -2-фуран] акриловой кислоты (III);
этиловый эфир 2-циано-3 [5- (4-метил-3-нитрофенил) -2-фуран] акриловой кислоты (IV).

Энергию сгорания веществ исследовали на прецизионном калориметре В-08-МА с изотермической оболочкой (±0,003К) и статической калориметрической бомбой. Энергетический эквивалент калориметрической системы определяли с точностью ± 0,06% сжиганием эталонной бензойной кислоты марки К-1 с содержанием основного компонента 99,995 ± 0,01 мл%. Стандартную энтальпию образования ($\Delta_f H^0_{298}$) исследуемых веществ рассчитывали с использованием стандартной энтальпии сгорания ($\Delta_c H^0_{298}$) и стандартных энтальпий образования продуктов сгорания.

Результаты калориметрического определения $\Delta_c H^0_{298}$ и $\Delta_f H^0_{298}$ исследуемых веществ в кристаллическом состоянии приведены в табл.1.

Таблица 1. Энергия, стандартные энтальпии сгорания и образования производных этилового эфирова 3-(5-арил-2-фурил) -2-циан-акриловой кислоты в твердом состоянии, кДж / моль

Вещество	$-\Delta U$	$-\pi$	ΔnRT	$-\Delta_c H^0_{298}$	$-\Delta_f H^0_{298}$
I	7892,1 ± 2,7	5,7	-3,1	7900,1 ± 2,7	253,2 ± 2,7
II	8525,2 ± 2,7	5,9	-4,3	8535,5 ± 2,7	297,9 ± 2,7
III	7728,8 ± 4,1	6,2	1,2	7735,0 ± 4,1	277,4 ± 4,1
IV	8389,0 ± 6,0	6,4	0	8395,6 ± 6,0	295,1 ± 6,0

ΔU – энергия сгорания исследованных веществ; π – поправка Уошборна.

Термодинамика молекулярного комплексообразования L-фенилаланина с 18-краун-6 и β-циклодекстрином в растворителе вода-этанол

Кузьмина К.И., Усачева Т.Р., Хренова Т.М.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
E-mail: oxt@isuct.ru

Различное влияние водной и неводной сред на молекулярное распознавание «гость-хозяин» позволяет предположить возможность использования водно-органического растворителя для управления селективной способностью макроциклов. В связи с этим, в данной работе впервые изучено влияние состава растворителя H_2O-EtOH на молекулярное комплексообразование L-фенилаланина (Phe, «гость») с макроциклами («хозяин») различными природой полости и природой молекулярного связывания: β-циклодекстрином (β-CD) и краун-эфиром 18-краун-6 (18К6). Комплексы аминокислот и пептидов с краун-эфирами образуются в результате взаимодействия аминогруппы с атомами кислорода макрокольца за счет водородных NH…O и ион-дипольных связей N^+… $O^{\delta-}$. Циклодекстрины образуют комплексы включения с аминосубстратами, в основном, за счет гидрофобных эффектов, при этом в координации участвует карбоксильная группа «гостя». Квантово-химическое моделирование структуры [Phe18К6] проведено в пакете программ GAUSSIAN 03 с использованием теории функционала электронной плотности в варианте B3LYP в рамках модели реактивного поля CPCM. Из калориметрических данных рассчитаны термодинамические параметры ($\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$, $T\Delta_r S^0$) реакции образования [Phe18К6] в растворителе H_2O-EtOH при 298.15 К. Результаты проанализированы на основе сольватационно-термодинамического подхода [1]. Увеличение концентрации EtOH в растворителе H_2O-EtOH приводит к росту

устойчивости [Phe18K6] от $\lg K^0$ = 0.23 до $\lg K^0$ = 1.94 (X_{EtOH}=0.6 мол.д.) за счет десольватации Phe. В воде устойчивость [Pheβ-CD] выше, чем [Phe18K6] [2]. С использованием данных по растворимости β-CD в воде и в растворителе H_2O-EtOH состава X_{EtOH}=0.27 мол.д. [3] рассчитана энергия Гиббса переноса β-CD ($\Delta_{tr}G^0$ = 0.9 кДж/моль). Таким образом, при переходе от H_2O к водно-этанольным смесям можно предположить рост устойчивости [Pheβ-CD] за счет ослабления сольватации β-CD и Phe.

Работа выполнена в Институте термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 2293.

Список литературы

[1] Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия. 1984. 272 с.
[2] Guzow K., Wiczk W. // Macrocyclic Chemistry: New Research Developments. 2010. P. 233-262.
[3] Dodziuk H. Cyclodextrines and their complexes. Warsaw: Willey-VCH. 2006. 486 p.

Формирование и физико-химические свойства биметаллических полимерных нанокомпозитов

Лебедева М.В. [1], Яштулов Н.А. [1,2], Зенченко В.О. [1]
[1]*Московский технологический университет, Москва*
[2]*Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва*
E-mail: lebedevamv@mitht.ru

Разработка фундаментальных и прикладных основ формирования эффективных материалов для создания источников энергии с повышенными параметрами является принципиальной междисциплинарной научной проблемой современной физической химии, нанотехнологии и энергетики [1-3]. Можно ожидать, что выбор оптимальных составов каталитически активных сплавов на основе платиновых металлов, функциональной матрицы-подложки, а также способов создания наноразмерных материалов позволит конструировать эффективные электродные материалы для источников энергии.

Цель работы состояла в разработке высокоэффективных катализаторов на основе биметаллических наночастиц Pt-Pd и Pt-Ru на полимерных матрицах-носителях и исследовании физико-химических характеристик полученных нанокомпозитов [2]. Наночастицы были синтезированы при смешении двух водно-органических растворов обратных мицелл с солями платиновых металлов и восстановителем – тетрагидроборатом натрия $NaBH_4$. Для формирования обратных мицелл использовали раствор бис(2-этилгексил)сульфосукцината натрия (AOT). Наночастицы наносили на

функциональную полимерную мембрану «Нафион» (Nf) путем сорбции из мицеллярного раствора с наночастицами под воздействием ультразвуковой обработки для создания металлополимерных нанокомпозитов.

Методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) был определен размер наночастиц в водно-органических растворах обратных мицелл и в составе полимерных пленок «Нафион», который в среднем составил 3-7 нм. Предварительные испытания полученных нанокомпозитных материалов на основе биметаллических наночастиц в модельных условиях работы водородно-воздушного топливного элемента продемонстрировали их повышенную каталитическую активность и стабильность в реакциях окисления водорода и восстановления кислорода [2,3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-38-00862-мол_а).

Список литературы

[1] Sun X., Xu H., Zhu Q., Lu L., Zhao H. // Journal of Energy Chemistry. 2015. V. 24. № 3. P. 359-365.

[2] Яштулов Н.А., Лебедева М.В., Флид В.Р. // Известия РАН. Серия химическая. 2015. Т. 64. № 8. С. 1837-1841.

[3] Bonggotgetsakul Y.Y.N., Cattrall R.W., Kolev S.D. // Reactive and Functional Polymers. 2015. V. 97. P. 30-36.

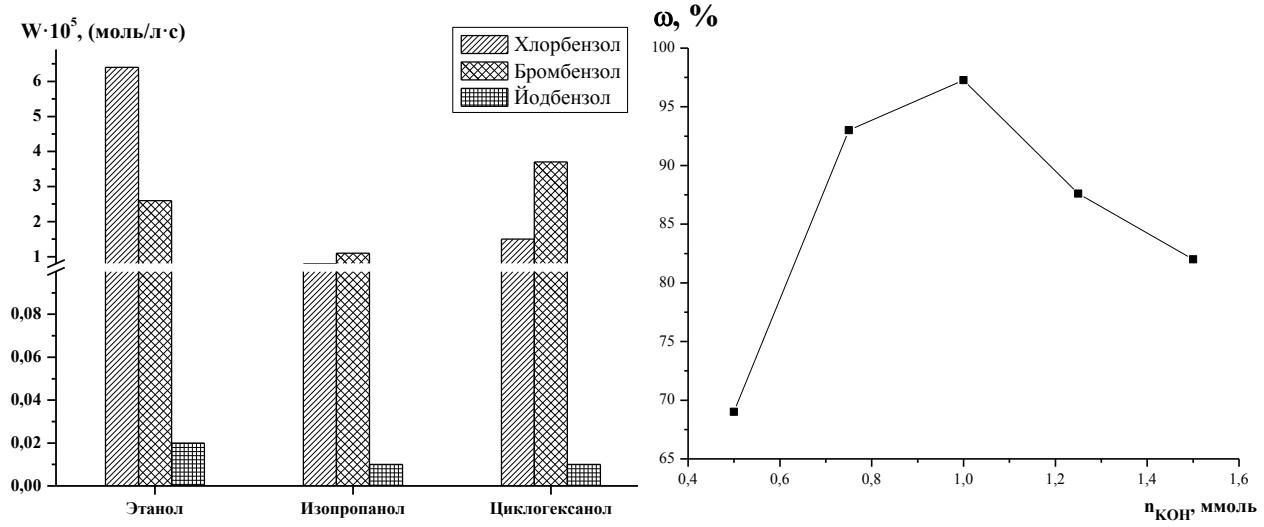
Влияние природы растворителя и добавок щелочи на степень превращения хлорбензола в жидкофазном гидродегалоидировании

Лебедев С.О., Калмыков П.А., Клюев М.В.
Ивановский государственный университет, Иваново
E-mail: sergey.lebedev.1995@list.ru

Гидрогенизационное дегалоидирование (гидродегалоидирование (ГДГ)) – каталитический процесс гидрирования молекулярным водородом связи углерод-галоген. Это экологически безопасный метод утилизации соединений, содержащих в своем составе галогены. В этой связи актуальной задачей становится разработка катализаторов жидкофазного ГДГ.

В работе представлены результаты исследования модельной реакции гидрирования хлорбензола в присутствии 0.5 мас. % Pd/C (активированный уголь марки М200). Эксперимент проводили следующим образом: в стеклянный реактор, снабженный рубашкой для термостатирования и магнитной мешалкой для перемешивания, под слой растворителя (10 мл) помещали 30 мг катализатора и 10 мг $NaBH_4$, проводили активацию в течение 10 мин, затем в токе водорода вносили 1 ммоль субстрата и вели гидрирование в мягких условиях при T = 45 ºC, P_{H_2}=0.1МПа.

Скорость ГДГ (рис. а), как и конверсия галогенбензолов снижается в ряду растворителей этанол > циклогексанол >> изопропанол. В изученных условиях, в гексане и бензоле реакция ГДГ не идет, вероятно, из-за того, что в апротонных растворителях гетеролитическая диссоциация молекулы водорода на палладии протекает хуже, чем в спиртах. С целью увеличения конверсии хлорбензола в среде этанола, в реакционную смесь добавляли различное количество КОН (рис. б). Видно, что максимальный выход бензола наблюдается при добавлении эквимолярного количества КОН.



а) б)

Рис. а. – скорость реакции ГДГ (0.5 % Pd/C) в зависимости от природы растворителя, б – выхода бензола в реакции ГДГ хлорбензола (1% Pd/C) от количества КОН

Работа выполнена при финансовой поддержке ФСР (конкурс УМНИК-2014).

Совместное применение методов РФЭС и СТМ для исследования процессов дезактивации металлических катализаторов

Макаров Э.М.
Новосибирский государственный университ, Новосибирск
e-mail: makaed@yandex.ru

Одной из ключевых характеристик гетерогенных катализаторов является длительность эффективного каталитического действия – стабильность катализатора. В этом направлении важной задачей является изучение процессов дезактивации, которые могут протекать по различным механизмам (унос, капсулирование, отравление), однако для нанесенных металлических катализаторов наиболее значимым является процесс спекания, то есть уменьшение дисперсности частиц активного компонента. Известно, что на

протекание этого процесса влияют метод получения, содержание металла и, в особенности, температура использования катализатора, однако точный механизм на данный момент неизвестен.

Одним из способов изучения механизма спекания является наблюдение за изменением размерного распределения частиц при прогреве катализатора. Использование методов микроскопии при этом весьма ограничено ввиду трудностей пробоподготовки, длительности и локальности зоны анализа. Это делает актуальным получение информации о размере частиц из спектроскопических данных. В данной работе методом РФЭС изучались изменения спектроскопических характеристик линий углерода и золота при контролируемом прогреве образцов наночастиц золота на графите, а также топография поверхности образцов методом СТМ.

Были приготовлены и исследованы образцы в виде частиц золота, нанесенных термическим напылением в вакууме на поверхность модифицированного ионным травлением графита. После записи спектров образцы прогревались в вакууме до различных температур, при этом по данным РФЭС, наблюдалось изменение дисперсности металлических частиц. После стабилизации образцы катализатора переносились в камеру СТМ для проведения топографических измерений с целью определения размерного распределения частиц. Корреляция данных, полученных методами РФЭС и СТМ, показывает, что возможно использование спектроскопических методов для полуколичественного определения среднего размера частиц золота на планарных подложках.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 14-23-00146. Автор выражает благодарность Просвирину И.П. и своим научным руководителям к.х.н. Бухтиярову А.В и к.х.н. Квону Р.И.

Ингибирование инициированного окисления метилолеата фуллереном C_{60}

Малик А.Л., Жила Р.С.
Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины, г. Киев, Украина
E-mail: zhylars2@ukr.net

При использовании эфиров масел в качестве биотоплива возникает проблема его стабилизации от окисления кислородом воздуха. Этим обусловлено поиск и внедрение экологически безопасных антиоксидантов, которые высокоэффективны в полярных средах.

В работе приведены результаты тестирования фуллерена C_{60} в качестве антиоксиданта биодизельных топлив в предложенной кинетической метилолеатний модели оценки ингибиторов.

В качестве стандарта в модельной системе использовался промышленный ингибитор 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (Ионол).

Предложенный метод позволяет не только оценить эффективность ингибитора, но и исследовать механизм его действия.

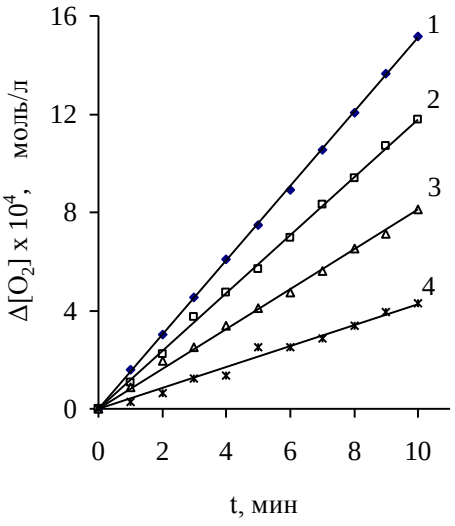


Рис.1. Кинетика поглощения кислорода метилолеатом (1,48 моль / л в хлорбензоле) при 50 °С, W*i* = 2,98 · 10^{-8} моль/(л · с), Po_2= 0,21 атм.:
1 – в отсутствии фуллерена;
2 – в присутствии 2,78 · 10^{-4} моль/л C_{60};
3 – в присутствии 8,34 · 10^{-4} моль/л C_{60};
4 – в присутствии 13,9 · 10^{-4} моль/л C_{60}

Фуллерен C_{60} тормозит авто- и инициированное окисление метилолеата (рис.1). При этом он конкурирует с известными промышленными антиокислительными присадками к нефтепродуктам.

Полученные результаты свидетельствуют о существовании новой области использования фуллеренов в качестве стабилизаторов радикально-цепного окисления биодизельного топлива и биоомасел.

Термодинамические параметры растворения 5-(4-нитрофенил)-фуран-2-оксима в органических растворителях

Маршалек А.С., Дибривный В.Н., Кочубей В.В.
Национальный университет "Львовская политехника", г. Львов
E-mail: yourowndarkness@gmail.com

Производные фурана проявляют разностороннюю биологическую активность. 5-(4-нитрофенил)-фуран-2-оксим (НФФО) является начальным соединением при синтезе антидотных средств, используемых при лечении поражений нервно-паралитическими веществами. Исследование термодинамических параметров растворения позволит оптимизировать процессы синтеза, очистки и переработки НФФО.

НФФО получали взаимодействием 4-нитрофенил-2-фуранкарбальдегида, гидроксил амина солянокислого и плавленого ацетата натрия. Для исследований использовали образцы НФФО после трехкратной перекристаллизации из этанола. Строение вещества подтверждали ЯМР-спектроскопией и методом ДТА.

Растворения оксима проводили в герметичной стеклянной посуде с тефлоновой мешалкой и термометром. Температуру воды в термостате поддерживали с точностью ± 0,1К. Для подтверждения установления равновесия опыты проводили в режиме как повышения, так и понижения температуры, отсутствие петли гистерезиса на кривой температурной зависимости растворимости убеждает в достижении равновесия.

Экспериментальные данные обработаны методом наименьших квадратов по унифицированной форме уравнения Шредингера:

$$\ln N_2 = -\Delta_{sol}H/RT + \Delta_{sol}S/R$$

и показаны в таблице 1, где A= $\Delta_{sol}H/R$, B=$\Delta_{sol}S/R$. Все погрешности приведены для уровня значимости 0,95.

Таблица 1. Термодинамические параметры растворения НФФО в органических растворителях.

Растворитель	Температурный интревал, К	$A \cdot 10^{-3}$	B	$\Delta_{sol}H$ кДж/моль	$\Delta_{sol}S$ Дж/моль•К
Ацетонитрил	294.9-325.1	2,92±0,1	4,36±0,3	24,28±0,8	36,25±2,2
Бензол	310.5-330.3	5,93±0,3	12,62±0,8	49,30±2,6	104,92±6,7
Изопропанол	300.9-336.3	3,85±0,1	6,22±0,3	32,01±1,1	51,71±2,5
Этилацетат	296.4-310.6	2,07±0,09	2,28±0,4	17,21±0,75	18,96±3,6

Структурные изомеры комплексов $[Co(^bL)_2(H_2O)_2]$ и $[Co(^bL)_3]$ (^bL = gly, *S*-ala, *R*,*S*-val)

Михалевич А.П., Берестова Т.В.
ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», г. Уфа
e-mail: anuta91pit@yandex.ru

Известно, что соединения Co(II) с бидентантными N,O-лигандами представляют собой устойчивые октаэдрические комплексы. Однако, определение состава и структуры образующихся при этом структурных изомеров представляет собой сложную задачу.

С целью изучения структуры аминокислотных комплексов Co(II) с бидентантными лигандами, были получены комплексы с gly(**1**,**4**), *S*-ala(**2**) и *R*,*S*-val(**3**) на основе методики [1], а также синтезированы комплексы gly(**1′**,**4′**) по методике, описанной в литературе [2].

Комплексы исследованы методом ИК-спектроскопии на Фурье-спектрометре FTIR-8400S (Shimadzu) в диапазоне 800-4000 см$^{-1}$ (таблица). Установлено, что комплексы образуются в виде структурных изомеров октаэдрической формы, что соответствует литературным данным [3].

Таблица. ИК-характеристики комплексов 1-4 и 1,4'.

Соединение	Выход, %	Полосы поглощения функциональных групп, ($см^{-1}$)			
		$\nu_{as}(COO^-)$	$\nu_s(COO^-)$	$\nu(-CH,CH_3)$	$\nu_{s,as}(-NH_2)$
глицин (glyH)	-	1608	1412	2923	3125; 3180
валин (*R,S*-valH)	-	1595	1418	2961	3126
аланин ((*S*)-alaH)	-	1593	1410	2854; 2924	3078
$[Co(gly)_2(H_2O)_2]$ **(1)** [1]	76	1608 1603	1391; 1387; 1359	2925; 2916; 2852; 2849	3213; 3308; 3300; 3255
$[Co(gly)_2(H_2O)_2]$ **(1')** [2]	22	1610; 1600	1392	2926; 2934	3267; 3272
$[Co(S\text{-}ala)_2(H_2O)_2]$ **(2)**	95	1653 1647	1393 1387	2926; 2919; 2858; 2852	3267; 3259; 3236
$[Co(R,S\text{-}val)_2(H_2O)_2]$ **(3)**	99	1647; 1616; 1651	1393; 1381	2972 2961	3132 3137
$[Co(gly)_3]$ **(4)** [2]	35	1645; 1611	1395; 1381;1358	2968 2979	3134 3238
$[Co(gly)_3]$ **(4′)** [3]	23	1615; 1601	1393; 1372	2926: 2915	3228; 3236

Показано, что в зависимости от pH среды в реакции образуются разные структурные изомеры для комплексов **4** и **4′**, в то время как для комплексов **1** и **1'** такая зависимость не выявлена (таблица).

Список литературы

[1] M. Markovic, N. Judas, J. Sabolovic // Inorg. Chem. 2011. № 50. P. 3632-3644.
[2] Берестова Т.В., Амантаева Г.Ю., Мифтахова Г.В., Кузина Л.Г., Массалимов И.А. // Вестник ТвГУ, 2015, № 2. С.118-124.
[3] M. Strasak, J. Majer// Inorg. Chem. 1983. № 70. P. 231-236.

Молекулярные комплексы α- и β-циклодекстринов с 4- и 5-аминосалициловыми кислотами

Мурзакова Л.И., Борисова Н.С., Зимин Ю.С.
Башкирский государственный университет, Уфа
E-mail: NSGuskova@rambler.ru

Известно, что 4- и 5-аминосалициловые кислоты обладают ярко выраженной туберкулостатической и противовоспалительной активностью, соответственно. Однако многочисленные побочные действия этих веществ значительно уменьшили их применение в современной медицинской практике. Одним из способов повышения эффективности и безопасности препаратов, содержащих аминосалициловые кислоты, является создание особых лекарственных форм, например, на основе клатратных комплексов с циклодекстринами.

Циклодекстрины – это природные макроциклические олигосахариды, способные, благодаря своей уникальной структуре, образовывать комплексы

включения по типу «гость – хозяин» с различными типами молекул. Активные субстанции в молекулярных комплексах с циклодекстринами (по сравнению с исходными) обладают не только улучшенными фармакокинетическими параметрами, но и приобретают новые полезные свойства, повышающие их фармакотерапевтическую ценность. Поэтому работа, посвященная изучению комплексообразования 4- и 5-аминосалициловых кислот с α- и β-циклодекстринами, является весьма актуальной.

Комплексы включения получали в равновесных условиях при низких концентрациях исходных реагентов ($10^{-5} \div 10^{-4}$ моль/л) в водных растворах. Комплексообразование изучали спектрофотометрическим методом на максимумах поглощения 4-аминосалициловой (206, 265 и 298 нм) и 5-аминосалициловой (200 и 298 нм) кислот.

Обнаружено, что добавление циклодекстринов к водным растворам аминосалициловых кислот приводит к батохромным сдвигам максимумов поглощения и уменьшению интенсивностей пиков полос поглощения. Данный факт можно рассматривать как результат межмолекулярных взаимодействий, приводящих к образованию молекулярных комплексов.

В ходе исследований установлено, что α- и β-циклодекстрины образуют с 4- и 5-аминосалициловыми кислотами достаточно прочные комплексные соединения (константы устойчивости $K \sim 10^3 \div 10^4$ л/моль) состава 1 : 1 (по методу Остромысленского – Жоба). В интервале 293 – 321 К изучена температурная зависимость значений К и оценены термодинамические параметры комплексообразования. Показано, что процесс формирования комплексных соединений протекает самопроизвольно и с выделением тепла.

Работа выполнена при поддержке проекта № 4.299.2014/К, исполняемого в рамках проектной части госзадания Минобрнауки России в сфере научной деятельности, гранта РФФИ (проект 14-03-97026 р_поволжье_а) и гранта РБ для молодых ученых и молодежных научных коллективов.

Реакционная способность фуллерена в качестве ингибитора окисления этилбензола

Нугуманова Э.Ф., Шарипова Г.М., Сафарова И.В.
Башкирский государственный университет г. Уфа
E-mail: gulnaz-sharipova@list.ru

Изучение фуллерена C_{60} является одной из приоритетных задач для многих исследователей в области медицины и биохимии благодаря его антирадикальной активности.

В данной работе на примере модельной реакции инициированного окисления этилбензола была изучена эффективность антиокислительного действия фуллерена C_{60} по скорости его расходования, методом кинетической

фотометрии (спектрофотометр Shimadzu UV-2450PC). При этом изменении концентрации фуллерена фиксировали по изменению его оптической плотности при длине волны λ = 333 нм, соответствующей максимуму поглощения.

Для определения V_0 экспериментальные кривые расходования фуллерена аппроксимировали эмпирической функцией:

$$[C_{60}] = a_1 e^{-b_1 t} + a_2 e^{-b_2 t} + c$$

По найденным значениям a_1, a_2, b_1, b_2 вычисляли V_0 (рис.) по формуле:

$$V_0 = -d[C_{60}]/dt = a_1 b_1 + a_2 b_2$$

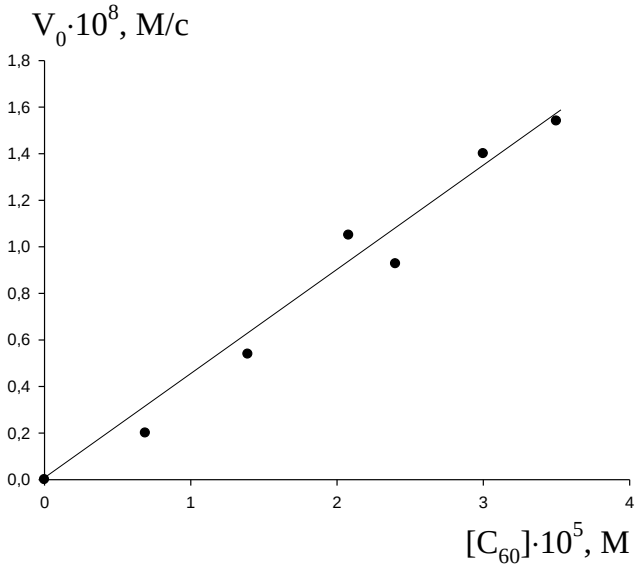


Рис. Зависимость начальной скорости окисления этилбензола от начальной концентрации введенных добавок фуллерена C_{60}, $V_i = 2\cdot10^{-7}$ М/с, 348 К.

На основании этой зависимости рассчитано значение константы скорости ингибирования k_{in}, которое оказалось равным $k_{in} = (6.5\pm1.2)\times10^3$ $M^{-1}c^{-1}$.

Работа выполнена при поддержке проекта (код проекта: 299, 2014 г.), используемого в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности.

Изучение кинетики окисления урацила и его производных озон-кислородной смесью в водной среде

Панкратова А.П., Борисова Н.С., Зимин Ю.С.
Башкирский государственный университет, Уфа
E-mail: NSGuskova@rambler.ru

Биологическая роль пиримидиновых оснований обусловлена их участием в построении нуклеиновых кислот, многих коферментов и нуклеотидов. Поэтому огромный интерес исследователей к окислению пиримидинов связан с изучением процессов разрушения и восстановления ДНК и РНК. Ранее в качестве

окислителей рассматривались молекулярный кислород, пероксид водорода, различные радикалы ($RO_2^{\cdot}$, $HO^{\cdot}$, $HO_2^{\cdot}$) и др. Однако, не менее интересным представляется окисление производных пиримидина озон-кислородной смесью. Использование данной окислительной системы, способной генерировать радикальные интермедиаты в водной среде, может способствовать пониманию процессов повреждения нуклеиновых кислот. Поэтому целью настоящей работы явилось изучение кинетики озонированного окисления урацила и его производных (5-фторурацила, 5-амино-6-метилурацила, 5-бром-6-метилурацила, 5-гидрокси-6-метилурацила) спектрофотометрическим методом в водной среде.

За кинетикой процесса следили по уменьшению интенсивности полосы, относящейся к поглощению сопряжения $-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=O$ урацильного кольца. Поскольку озон поглощает в той же области спектра, кинетику рассматриваемой реакции изучали по расходованию субстрата.

Окисление урацила и его производных проводили в термостатируемом реакторе барботажного типа с периодическим отбором проб. Отбираемые пробы охлаждали, остаточный озон выдували аргоном. После проведенных операций методом УФ спектроскопии определяли оставшуюся концентрацию урацилов.

Было установлено, что при сопоставимых концентрациях реагентов кинетические кривые расходования субстрата описываются уравнением суммарного второго порядка. В интервале 295–319 К была изучена температурная зависимость константы скорости реакции озона с урацилами и определены термодинамические параметры данного процесса. Обнаружена линейная корреляция между стандартными термодинамическими параметрами (изменениями энтальпии и энтропии) для ряда изученных в данной работе систем, что свидетельствует о наличие компенсационного эффекта.

Настоящая работа выполнена при поддержке проекта № 4.299.2014/К, исполняемого в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации в сфере научной деятельности, гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект 14-03-97026 р_поволжье_а).

Новые замещенные фенолы как ингибиторы окисления 1,4-диоксана

Петрова А.В., Гарифуллина Г.Г.
Башкирский государственный университет, Уфа
E-mail: madam.annapetrova@yandex.ru

Замещенные фенолы нашли широкое применение в качестве ингибиторов для предотвращения нежелательных реакций окисления, окислительной деструкции. Производные фенола являются эффективными ингибиторами по отношению к пероксильным радикалам, ведущими цепи окисления в кинетическом режиме окисления, например, ионол.

Нами исследовано влияние 3-х замещенных фенолов (заместители в 2,4,6 положениях) на окисление 1,4-диоксана. Окисление 1,4-диоксана проводили при температуре 75°С в присутствии классического инициатора окисления - азодиизобутиронитрила (АИБН). За кинетикой реакции следили по спектрам поглощения в коротковолновой области спектра.

Для исследованных соединений установили максимумы поглощения, находящиеся в области 216 – 276 нм. Для каждого производного фенола установлена линейная зависимость между величиной оптической плотности и концентрацией добавленного замещенного фенола, которая позволила вычислить молярные коэффициенты поглощения, находящиеся в пределах $(1{,}03\text{-}1{,}84)\cdot 10^3$ л/моль·с.

В кинетическом режиме окисления исследовали влияние изученных замещенных фенолов на инициированное окисление 1,4- диоксана. В специальных опытах установлено, что оптическая плотность без добавок инициатора остается постоянной. Таким образом, добавленные фенолы термически стабильны при температуре опыта, они расходуются только в режиме окислительного процесса. В кинетических опытах в присутствии инициатора окисления оптическая плотность уменьшается, что подтверждает расходование добавленных производных фенола. Кинетические кривые расходования фенолов спрямляются в координатах реакции первого порядка, что позволило вычислить удельные скорости расходования фенолов, по которым, в свою очередь определили константу скорости реакции взаимодействия пероксильных радикалов 1,4-диоксана с молекулой замещенного фенола: для трех замещенных фенолов константа скорости находятся в пределах $1{,}5\cdot 10^3$-$2{,}0\cdot 10^5$ л/моль·с. Зная константу скорости реакции взаимодействия пероксильных радикалов с молекулой ингибитора, определили величину ионольного эквивалента (ИЭ).

Константа скорости расходования ингибитора, константа скорости взаимодействия пероксильных радикалов с ингибитором, ионольный эквивалент представлены в таблице.

Таблица. Характеристики изученных ингибиторов.

Фенол	1	2	3
$k_{расх.InH}$, сек$^{-1}$	$1{,}25*10^{-5}$	$0{,}75*10^{-4}$	$2{,}85*10^{-3}$
k_7, л/моль*с	$(1{,}5\pm0{,}1)*10^3$	$(5{,}3\pm0{,}1)*10^3$	$(2{,}0\pm0{,}1)*10^5$
ИЭ	0,1	0,2	9,0

По величине ИЭ исследуемые фенолы располагаются в ряд:

ИЭ (3) >> ИЭ (2) > ИЭ(1).

Исследование деградации тонкой пленки SiO_2, нанесенной на кристаллы KDP

Полонецкий Д.А.[1], Беляев С.Н.[2]
[1] *Школа юного исследователя Института прикладной физики РАН, Нижний Новгород*
[2] *Институт Прикладной Физики РАН, Нижний Новгород*
E-mail: serg_belyaev@bk.ru

Тонкие пленки золь-геля активно применяются в лазерной физике. Они существенным образом улучшают оптические свойства кристаллов за счёт того, что просветление конечного оптического элемента увеличивается в среднем на 6-8%. В будущем они будут применяться в наноэлектронике и солнечной электроэнергетике, которые являются одними из самых перспективных отраслей науки.

В настоящее время остро стоит вопрос о механизме и скорости деградации пленок золь-геля. Данные пленки со временем ухудшают свои основные оптические характеристики, такие как показатель преломления и величина остаточного отражения. К настоящему моменту накоплено мало экспериментальных данных о том, как со временем изменяются физические и химические свойства плёнки золь-геля, поэтому цель данной работы - определение изменения оптических параметров плёнки золь-геля со временем.

Методом окунания десяти кристаллов KDP размером 40x40x10мм в раствор золя нанесена пленка SiO_2. Кристаллы были предварительно тщательно обработаны и подготовлены к нанесению покрытий промывкой в УЗ ванне раствором смеси изопропанола и гептана. Половина оптических элементов сразу после нанесения покрытия подверглась закалке в течение 7 суток при температуре 140°C. Другая половина образцов температурному воздействию не подвергалась.

В течение месяца измерялись показатель преломления и величина остаточного отражения у оптических элементов. В обеих исследуемых группах замечена тенденция к росту величины остаточного отражения от пленки золь-геля и увеличению показателя преломления, причем скорость изменения исследуемых оптических характеристик выше у группы элементов, прошедших температурную закалку.

Полученные в работе результаты позволят с высокой точностью прогнозировать время деградации пленки SiO_2, нанесенной на кристалл. Данное исследование также позволит предложить правильный курс совершенствования технологии приготовления раствора золя.

Моделирование равновесий с участием оксидно-фторидных расплавов системы Na, Ca // O, F

Працкова С.Е.
Челябинский государственный университет, Челябинск
E-mail: se_pratskova@mail.ru

Рассматривая оксидно-фторидные расплавы системы Na, Ca // O, F как ионный раствор, в рамках обобщённой теории «регулярных» ионных растворов [1] проводили моделирование фазовых равновесий.

Выражения для активностей компонентов описываются уравнением:

$$RT\ln a_{st} = RT\ln(x_s^{\nu^+} \cdot y_t^{\nu^-}) + \nu_{st}^+ \cdot \xi \sum_{i=1}^{k=3} \sum_{j=1}^{l=2} x_i y_j \Delta G_{st}^{ij} + \nu_{st}^+ \cdot \sum_{j=1}^{l=2} y_j \cdot [\sum_{l=1}^{s-1} (x_i^2 \cdot Q_{is}^{(j,1)} + 2x_i x_s \cdot Q_{is}^{(j,2)} +$$

$$+ 2x_i^2 x_s \cdot Q_{is}^{(j,3)}) + \sum_{m=s+1}^{k=3} (2x_s x_m \cdot Q_{sm}^{(j,1)} + x_m^2 \cdot Q_{sm}^{(j,2)} + 2x_s x_m^2 \cdot Q_{sm}^{(j,3)} - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{m=i+1}^{k=3} x_i x_m \cdot (2x_i \cdot Q_{im}^{(j,1)} +$$

$$+ 2x_m \cdot Q_{im}^{(j,2)} + 3x_i x_m \cdot Q_{im}^{(j,3)})] + \nu_{st}^- \cdot \sum_{i=1}^{k=3} x_i \cdot [\sum_{j=1}^{t-1} (y_j^2 \cdot Q_{(i,1)}^{jt} + 2y_j y_t \cdot Q_{(i,2)}^{jt} + 2y_j^2 y_t \cdot Q_{(i,3)}^{jt}) + \sum_{n=t+1}^{l=2} (2y_t y_n \cdot$$

$$\cdot Q_{(i,1)}^{tn} + y_n^2 \cdot Q_{(i,2)}^{tn} + 2y_t y_n^2 \cdot Q_{(i,3)}^{tn}) - \sum_{j=1}^{l-1=1} \sum_{n=j+1}^{l=2} y_j y_n \cdot (2y_j \cdot Q_{(i,1)}^{jn} + 2y_n \cdot Q_{(i,2)}^{jn} + 3y_j y_n \cdot Q_{(i,3)}^{jn})],$$

где x – катионные доли натрия (Na^+), кальция (Ca^{2+}), y – анионные доли кислорода (O^{2-}), фтора (F^-).

В рамках данной модели предполагается, что структурными единицами раствора являются элементарные (атомные) катионы и анионы. Параметр ξ – отношение общего количества катионов к общему количеству анионов. $\Delta G_{st}^{ij} = \Delta G_{11}^{22} = \Delta G_{12}^{21} = \Delta G_{21}^{12} = \Delta G_{22}^{11} =$ $(-117\pm2)\cdot10^3-(4{,}9\pm0{,}6)\cdot T$, Дж/моль – энергии Гиббса обменных реакций ($Na_2O_{(ж)} + CaF_{2(ж)} = CaO_{(ж)} + 2NaF_{(ж)}$), на основе данных о термодинамических параметров компонентов системы.

Оценены энергетические параметры теории – $Q_{im}^{(j,k)}(T)$ и $Q_{(i,k)}^{j,n}(T)$, путём обработки экспериментальных данных по диаграммам состояния с учётом теплот и температур плавления оксидов и фторидов Na, Ca.

$Q_{12}^{(1,1)} =$ 923300-1231·T+0,322·T^2, Дж/моль; $Q_{12}^{(1,2)} =$ -654800+1006·T - 0,376·T^2, Дж/моль; $Q_{12}^{(1,3)} =$ -2291300+2283·T - 0,406·T^2, Дж/моль – энергетические параметры расплавов системы Na_2O – CaO.

$Q_{12}^{(2,1)} =$ 510000 - 463,9·T, Дж/моль; $Q_{12}^{(2,2)} =$ 574900 - 447,4·T, Дж/моль; $Q_{12}^{(2,3)} =$ - 866600+609,1·T, Дж/моль – системы NaF – CaF_2.

$Q_{(1,1)}^{12} =$ 367300 - 365·T, Дж/моль; $Q_{(1,2)}^{12} =$ 222600 - 365·T, Дж/моль; $Q_{(1,3)}^{12} =$ - 758200 + 563·T, Дж/моль – системы Na_2O – NaF.

$Q^{12}_{(2,1)}$ = - 5361700 + 3998·T - 0,598·T^2, Дж/моль; $Q^{12}_{(2,2)}$ = 10489900 - 13971·T – 4,612·T^2, Дж/моль; $Q^{12}_{(2,3)}$ = 7769300 - 3977·T - 0,226·T^2 , Дж/моль – системы CaO – CaF_2.

Список литературы

[1] Тюрин А.Г. //Металлы. 1993. № 2. С. 48 – 56.

Компьютерное моделирование диффузии CO_2 в цеолите NaA

Рожкова С.О.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
E-mail: sofi.rozhckova2013@yandex.ru

В настоящей работе рассматривается диффузия в цеолитах LTA-4A в широком интервале температур при различных степенях заполнения пористого объема адсорбента углекислым газом. Расчёты проводились с помощью метода молекулярной динамики в каноническом ансамбле. Для выполнения расчетов и проведения первичной обработки данных использовался программный пакет GROMACS версии 5.0.4.

Система в общей сложности составляла 50 нм в длину и была поделена для удобства на центральную часть (III), поверхностный слой (II) и газовую фазу (I), которая занимала большую часть. На систему накладывались трехмерные периодические граничные условия. Цеолитная матрица находилась в контакте с объемной газовой фазой (рис. 1), в которую в начале расчета помещалось от 500 до 3000 молекул CO_2. Расчеты коэффициентов диффузии CO_2 и Na^+ проводились в интервале температур от 400 K до 1000-1200 K.

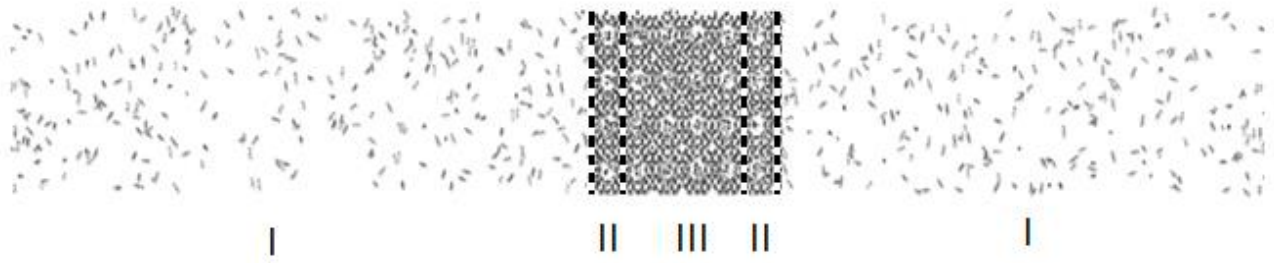


Рис.1. Мгновенная конфигурация системы с 1000 молекул CO_2 при температуре 800 K.

В работе рассмотрены зависимости коэффициентов диффузии углекислого газа в центральной зоне цеолита от общего содержания газа в системе при различных температурах. Для внерешеточных катионов натрия аналогичные зависимости были получены как в присутствии различных количеств CO_2, так и в его отсутствие. На основании данных компьютерного моделирования были рассчитаны значения энергии активации диффузии для CO_2 и Na^+, которые находятся в хорошем соответствии с имеющимися в литературе результатами экспериментальных измерений.

Сложные оксиды $Sr_{3-z}Y_zFe_2O_{7-\delta}$: кристаллическая структура и свойства

Рудик В.В., Урусова А.С., Черепанов В.А.
Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
E-mail: Viktoria.Rudik@urfu.ru

Данная работа посвящена изучению кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств сложных оксидов состава $Sr_{3-z}Y_zFe_2O_{7-\delta}$ с $0 \le z \le 0.25$.

Образцы для исследования были приготовлены по глицерин-нитратной технологии. Дифрактограммы однофазных твердых растворов $Sr_{3-z}Y_zFe_2O_{7-\delta}$ были проиндексированы в рамках тетрагональной ячейки, пространственная группа *I4/mmm*.

Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале 298 – 1373 K) на воздухе. Абсолютные значения кислородного индекса δ определяли методом йодометрического титрования, на образцах медленно охлажденных до комнатной температуры. Измерения относительного увеличения размера образцов $Sr_{3-z}Y_zFe_2O_{7-\delta}$ ($0 \le z \le 0.25$) с ростом температуры проводили на дилатометре DIL 402 C в температурном интервале 298 – 1373 K на воздухе со скоростью нагрева и охлаждения 5°K/мин.

В таблице 1 представлены значения параметров элементарных ячеек, содержание кислорода, средняя степень окисления железа в образцах, значения средних коэффициентов термического расширения для $Sr_{3-z}Y_zFe_2O_{7-\delta}$.

Таблица 1. Значения параметров элементарных ячеек, содержание кислорода, средняя степень окисления железа в образцах, значения средних коэффициентов термического расширения $Sr_{3-z}Y_zFe_2O_{7-\delta}$.

Состав	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	3-δ	n(Fe)	T, K	КТР×106, K-1
$Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$	3.862		20.141	6.51±0.04	3.51	-	-
$Sr_{2.875}Y_{0.125}Fe_2O_{7-\delta}$	3.869		20.100	6.52±0.04	3.46	298-600	14.0
						600-1373	23.2
$Sr_{2.75}Y_{0.25}Fe_2O_{7-\delta}$	3.868		20.119	6.55±0.04	3.43	298-600	7.5
						600-1373	13.37

Общую электрическую проводимость сложных оксидов $Sr_{3-z}Y_zFe_2O_{7-\delta}$ измеряли 4-х контактным методом в интервале температур 298-1373 K на воздухе. Одним из основных критериев, характеризующих керамику, является ее плотность. Для всех исследуемых спеченных керамических образцов плотность вычисляли как частное от деления массы образца на его объем, вычисленный из размеров. Размеры образца измеряли микрометром (±0.01 мм) после шлифовки. Полученные значения плотности спеченных оксидов составляли не менее 90% от рассчитанных из рентгенографических данных значений.

Влияние концентрации ПАВ на размер частиц в микроэмульсионных и жидкокристаллических системах на основе лецитина

Саутина Н.В., Шарипова Д.Р., Галяметдинов Ю.Г.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань
E-mail: n.sautina@mail.ru

При варьировании состава в многокомпонентных системах вода/ПАВ:со-ПАВ/масло могут образовываться различные самоорганизующиеся структуры. Особый интерес среди них представляют лиотропные жидкие кристаллы и микроэмульсии в связи с широким применением их в системах доставки веществ. Эти структуры могут возникать самопроизвольно даже при незначительном изменении концентраций компонентов.

В связи с этим, целью данной работы являлось исследование влияния концентрации лецитина на размер частиц и характер образующихся структур в эмульсионных системах вода/ПАВ:со-ПАВ/ масло.

Синтезированы системы вода:пропиленгликоль/лецитин/вазелиновое масло при различном соотношении лецитин/масло и постоянном количестве водной фазы. Определены размеры капель полученных эмульсий. Выявлено, что с увеличением концентрации лецитина от 40% масс. до 60% происходит переход от обратной микроэмульсии к лиотропному жидкому кристаллу, что сказывается на увеличении размера частиц в системе и изменении полидисперсности, появлении крупных частиц мезофазы, явно видимых в поляризационно-оптический микроскоп (рис. 1, 2).

Рис. 1. Микроэмульсия

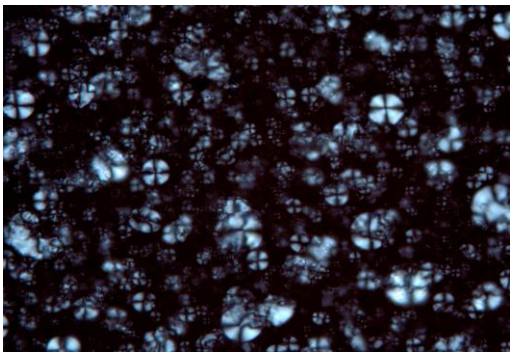


Рис. 2. Жидкокристаллическая структура

Таким образом, путем варьирования концентрации ПАВ можно получить различные структуры, широко используемые в качестве транспортных систем для биологически-активных веществ и лекарств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00247 мол_а.

Термодинамика адсорбции органических соединений бислоем «жидкий кристалл – β-циклодекстрин» на межфазной границе «газ – твердое тело»

Синьков И.Ю., Быков Е.С., Копытин К.А.
Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет), Самара
E-mail: kirko87@inbox.ru

Использование циклодекстринов и их аналогов в различных областях науки и техники связано с возможностью образования ими комплексов включения с подходящими гостями. Основная масса работ по комплексообразованию ориентирована на изучение процессов, происходящих в жидких фазах (в растворах). При этом остаются мало изученными адсорбционные явления, сопровождающиеся включением молекул «гостей» в макроциклические полости в двумерных наноструктурах типа моно-, би- и мультислойных покрытий на поверхности твердого тела. Интерес к данному направлению связан в первую очередь с возможностью управления ориентацией молекул циклодекстринов (различной степенью доступности полости) в би- и мультислоях за счет введения в супрамолекулярную систему предадсорбированных монослоев различных соединений, например, жидких кристаллов. Таким образом, используя жидкие кристаллы различной полярности и природы и незамещенный циклодекстрин в качестве хирального агента, можно получать адсорбенты с высокой энантиоселективностью по отношению к различным типам энантиомеров.

В работе газохроматографическим методом изучены сорбционные свойства двух бислоев, сформированных на поверхности углеродного носителя Carbopack Y (CpY) из последовательно нанесенных монослоев жидких кристаллов – 4,4'-октилоксицианобифенила (8ОЦБ) и 4-(2-гидроксиэтокси)-4'-цианоазоксибензола (ГЭОЦАБ) – и монослоя незамещенного β-циклодекстрина (β-ЦД). На основании экспериментальных значений констант Генри адсорбции $K_{1,c}$ при различных температурах были рассчитаны теплоты адсорбции $\bar{q}_{dif,1}$ и величины изменения энтропии адсорбции $\Delta\bar{S}^0_{1,c}$.

Выявлено, что бислойные структуры снижают адсорбционный потенциал CpY, что характеризуется уменьшением теплот адсорбции неполярных соединений (*н*-алканы). В свою очередь для полярных веществ и веществ, склонных к донорно-акцепторным взаимодействиям, обнаруживается рост термодинамических характеристик адсорбции за счет взаимодействия с гидроксильными группами β-ЦД. Для ряда соединений наблюдается локализация адсорбции, связанная с включением их молекул в макроциклические полости с образованием комплексов. Полученные адсорбенты проявили умеренную энантиоселективность по отношению к неполярным камфенам и лимоненам и высокую – к полярным бутандиолам.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания по гранту № 4.110.2014/к.

Исследование влияния тепловых и временных факторов на толщину тонкой пленки SiO_2, нанесенной на кристаллы KDP

Сороколетова Н.А.[1], Беляев С.Н.[2]
[1] *Школа юного исследователя Института прикладной физики РАН, Нижний Новгород*
[2] *Институт Прикладной Физики РАН, Нижний Новгород*
E-mail: serg_belyaev@bk.ru

При нанесении на кристалл и высыхании золь-гель образует тонкую пленку. Пленка представляет собой полимерное тонкое покрытие, которое улучшает оптические характеристики кристалла. Использование данного явления получило широкое распространение в лазерной физике, оптике. Этот раздел знаний очень перспективен и будет использоваться в энергетике, лазерных установках и, возможно, в оружейной промышленности. Поскольку данная отрасль науки очень молода, накоплено достаточно мало экспериментальных и теоретических знаний о тонких пленках и их зависимости от свойств растворов золей.

Одной из важнейших характеристик тонкой пленки является ее толщина. Она влияет на пропускание света, проходящего через пленку, и находится в зависимости от показателя преломления.

Трехкратным окунанием шести кристаллов KDP размером 40x40x10мм в раствор золя тонким слоем нанесена пленка SiO_2. Кристаллы были предварительно тщательно обработаны и подготовлены к нанесению покрытий промывкой в УЗ ванне раствором смеси изопропанола и гептана. Половина оптических элементов сразу после нанесения покрытия подверглась закалке в течение 7 суток при температуре 140°C. Другая половина температурному воздействию не подвергалась.

Измерение толщины покрытия в течение 3-х недель на эллипсометре показало, что толщина пленки со временем падает. Причем, в начале испытания толщина закаленной отжигом пленки уже на 5% была меньше толщины незакаленного покрытия. Убыль толщины за три недели в обеих группах проходил равномерно с одной и той же скоростью.

Данная работа может найти практическое применение для изготовления кристаллов с нужными оптическими параметрами.

Калориметрическое изучение 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата и соответствующего полимера

Терехина А.В., Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Зайцев С.Д.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: myarzamas@mail.ru

Фторсодержащие мономеры могут использоваться в качестве материалов с заданным комплексом ценных эксплуатационных характеристик. Они проявляют термическую и химическую устойчивость, электроизоляционные свойства, а также имеют низкие показатели преломления. Исследование стандартных термодинамических свойств 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата в широком диапазоне температур методом прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии позволит определить термохимические параметры процесса полимеризации при различных температурах.

В настоящей работе методом прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии в области $T = 6–350$K измерена температурная зависимость теплоемкости 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата в кристаллическом, жидком и переохлажденном жидком состояниях. Определены и проанализированы стандартные термодинамические характеристики плавления: температура, энтальпия и энтропия. По полученным экспериментальным данным оценено содержание примесей в изученном образце.

По данным мультифрактальной обработки низкотемпературной (T<50 K) теплоемкости было сделано заключение о топологической структуре соединения.

По полученным экспериментальным данным для указанного соединения были рассчитаны стандартные термодинамические функции: теплоемкость, энтальпия, энтропия и функция Гиббса для области от $T \to 0$ до 350 K для кристаллического и жидкого состояний.

Используя термодинамические характеристики изученного в настоящей работе акрилата и имеющиеся в литературе данные для соответствующего полимера, были определены термодинамические параметры процесса полимеризации.

Сопоставлены термодинамические свойства 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата, нефторированного акрилата и соответствующих гомологов, как следствие, получены зависимости свойств от состава.

Изучение диаграммы растворимости системы хлорат кальция – нитрат моноэтаноламмония – вода

Тогашаров А.С., Шукуров Ж.С.
Институт общей и неорганической химии АН РУз, г. Ташкент, Узбекистан

Хлорат кальция – широко применяемый в хлопководстве дефолиант неорганического происхождения. Однако действие его на растения при превышении гектарной нормы расхода происходит высушивание листьев и ожоги молодых нераскрывшихся коробочек хлопчатника. Кроме того, препарат не обладает полифункциональным действием. Физиологическими исследованиями показано, что введение этанола и его производных в состав хлоратсодержащих препаратов устраняет указанные недостатки. Для выяснения поведения хлората кальция и нитрат моноэтаноламмония при их совместном присутствии исследованы гетерогенные фазовые равновесия в системе хлорат кальция – нитрат моноэтаноламмония – вода визуально-политермическим методом.

В качестве исходных веществ использовали двухводный хлорат кальция и нитрат моноэтаноламмония. Нитрат моноэтаноламмония синтезирован на основе азотной кислоты и моноэтаноламина марки «ч» при мольных соотношениях 1:1 и 1:2. Для исследования использован нитрат моноэтаноламмония при мольном соотношении 1:1, представляющий собой при 25 ºС 72,6 %-ный гомогенный раствор желтоватого цвета, имеющий следующие физико-химические показатели: плотность 1,272 d,г/см^3, вязкость 3,588 η,мм^2/с и pH среды 7,0.

Двухводный хлорат кальция получен взаимодействием стехиометрических смесей хлората натрия и плавленого хлорида кальция марки «ч» в ацетоновой среде с последующей перекристаллизацией из водного раствора твердого продукта, выделенного из ацетоновой вытяжки.

Система $Ca(ClO_3)_2$-$NH_2C_2H_4OH{\cdot}HNO_3$-H_2O изучена с помощью семи внутренних разрезов. Из них I-IV проведены со стороны нитрат моноэтаноламмония – вода к вершине $Ca(ClO_3)_2{\cdot}2H_2O$, а V-VII со стороны хлорат кальция – вода к полюсу $NH_2C_2H_4OH{\cdot}HNO_3$. На основе данных по растворимости бинарных систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости системы хлората кальция – нитрат моноэтаноламмония – вода от -52,8 до 40 °С, на которой разграничены поля кристаллизации льда, $Ca(ClO_3)_2{\cdot}6H_2O$, $Ca(ClO_3)_2{\cdot}4H_2O$, $Ca(ClO_3)_2{\cdot}2H_2O$ и $NH_2C_2H_4OH{\cdot}HNO_3$.

В исследуемой системе не образуются новые химические соединения. В изученном температурном и концентрационном интервале исходные компоненты сохраняют свою индивидуальность, а следовательно и необходимую физиологическую активность.

Получение данные по растворимости компонентов в изученной системе $Ca(ClO_3)_2$-$NH_2C_2H_4OH{\cdot}HNO_3$-H_2O являются научной основой для получения жидкого дефолианта на основе хлората кальция и нитрат моноэтаноламмония.

Термодинамика сорбции органических соединений композиционным сорбентом «супрамолекулярный жидкий кристалл – ацетилированный β-циклодекстрин»

Тугарёва Д.А., Капралова Т.С., Кураева Ю.Г., Онучак Л.А.
Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва, г. Самара
E-mail: ukolova_da@mail.ru

Исследование термодинамических характеристик сорбции из газовой фазы летучих немезогенов жидкокристаллическими (ЖК) неподвижными фазами служит основой для разработки изомерселективных сорбентов для газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ). Одним из способов получения таких сорбентов, разделяющих как структурные, так и оптические изомеры в условиях распределительной ГЖХ, является внесение в ахиральный ЖК хиральных макроциклических соединений, в частности, β-циклодекстрина и его производных. Причем использование супрамолекулярных (ассоциированных) ЖК в качестве компонентов неподвижных фаз приводит к получению более высокоселективных разделительных колонок по отношению к структурным изомерам по сравнению с «классическими» (неассоциированными) ЖК.

В данной работе методом обращенной ГЖХ изучены сорбционные и селективные свойства композиционного сорбента на основе супрамолекулярного смектико-нематического ЖК *4-(3*-гидроксипропилокси)-*4'*-формилазобензола (ГПОФАБ) и хирального макроциклического соединения – *гептакис*-(2,3,6-три-*О*-ацетил)-β-циклодекстрина (Ас-β-ЦД) (90:10 масс. %). Установлено, что добавка Ас-β-ЦД к ГПОФАБ приводит к разупорядочиванию смектической S_A фазы, что является причиной снижения селективности бинарного сорбента по отношению к структурным изомерам ксилола ($\alpha_{п/м}$=1,055 (105°С)) по сравнению с исходным ГПОФАБ ($\alpha_{п/м}$=1,16 (100°С)). Но при этом исследованная система обладает слабо выраженной энантиоселективностью по отношению к оптическим изомерам камфена и лимонена за счет образования кавитатов «сорбат – макроцикл».

Искажение структуры S_A фазы «ГПОФАБ – Ас-β-ЦД» и отсутствие сольватации «ЖК – макроцикл» облегчает растворение в ней всех сорбатов по сравнению с «чистым» ЖК. Так как энтальпия сорбции на колонке с макроциклической добавкой для всех сорбатов ниже (по модулю), чем на колонке с ГПОФАБ ($\Delta(\Delta_{sp}\overline{H}_i^0) \geq 0$), то увеличение констант сорбции обусловлено влиянием энтропийного фактора ($\Delta(\Delta_{sp}\overline{S}_i^0)$>0). Это свидетельствует о большей подвижности молекул сорбата в бинарной S_A фазе, чем в исходном ГПОФАБ, а ослабление взаимодействия «сорбат – сорбент» компенсируется увеличением числа возможных конформаций и возрастанием свободы их вращательного движения.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках госзадания №4.110.2014/К.

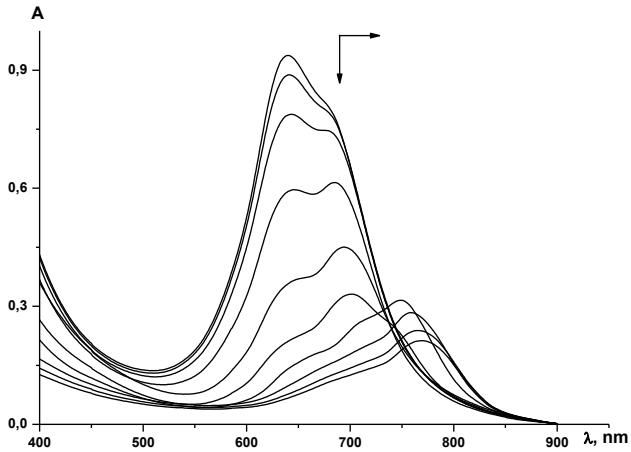
Роль pH среды при формировании H-, J- и T-ассоциатов сложно-замещенных производных фталоцианина кобальта в водных средах

Филиппова А.А., Знойко С.А., Вашурин А.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
E-mail: anna.filippova96@gmail.com

Материалы с pH управляемыми свойствами все больше необходимы для создания тест систем в медицине, фотосенсорике и биотехнологии. Интересными в этой связи являются супрамолекулярные жидкофазные системы на основе амфифильных тетрапиррольных соединений и их металлокомплексов. В зависимости от pH среды соединения данного класса способны к самосборке в ассоциаты H-, J- и T-типа.

В настоящей работе проведен анализ степени и типа ассоциации ряда сульфопроизводных фталоцианина кобальта, закономерно отличающихся строением периферических заместителей.

При титровании водных растворов исследуемых фталоцианинов серной кислотой происходит ступенчатое протонирование в *мезо*-положения макроцикла. Спектрально (рис. 1) это проявляется в виде батохромного сдвига Q-полосы поглощения до 100 нм.



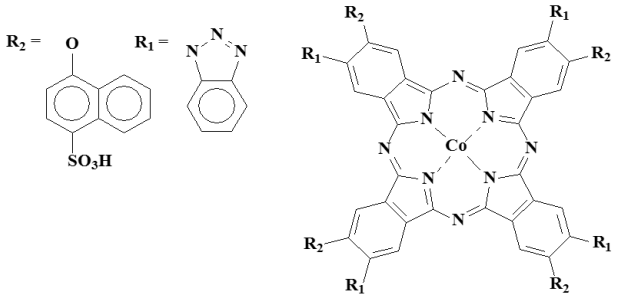


Рис. 1. Изменения в ЭСП при титровании водного раствора 2,9,16,23-тетракис (1-бензотриазолил) –3,10,17,24-тетракис (4-сульфо-1-нафтокси) фталоцианината кобальта (II) (c = 7,636·10^{-5} моль/л) серной кислотой до значения pH 0.3.

Кроме того, очевидно, что при высокой концентрации кислоты в растворе происходит протонирование и периферических сульфогрупп, что приводит к отсутствию их ионизации и электростатического отталкивания. Появление в растворе молекулярных форм фталоцианина приводит к усилению процессов самоассоциации за счет перекрывания π-электронных систем макроциклов.

Для значений pH среды выше 7 в электронном спектре поглощения наблюдается уширение Q-полосы и увеличение ее интенсивности. Это связано

с появлением в растворе ассоциатов, образованных за счет координации одного макроцикла другим.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента России для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (проект № МК-2776.2015.3).

Термохимические свойства адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы

Хабарова Е.В., Маркин А.В., Ларина В.Н., Смирнова Н.Н.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: katerina120164@mail.ru

Органические соединения сурьмы находят широкое применение в самых разнообразных областях практической деятельности: в качестве лекарственных препаратов, биоцидов, фунгицидов, как компоненты катализаторов полимеризации, антиоксидантов, добавок к маслам. Эти обстоятельства в значительной степени и определяют интерес к получению новых комплексов сурьмы и исследованию их свойств. Стандартные термодинамические данные перспективных сурьмаорганических соединений необходимы как данные фундаментального характера, а также для расчета теплофизических и технологических процессов с их участием.

В литературе отсутствуют данные о термохимических функциях адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы $Ph_4SbO_2CC_{10}H_{15}$. В связи с этим нами впервые были определены стандартные термохимические характеристики указанного соединения в кристаллическом состоянии при T = 298.15 К. Энергию сгорания определяли в усовершенствованном калориметре В-08МА с перевернутой статической калориметрической бомбой. При этом протекала следующая реакция:

$$C_{35}H_{35}O_2Sb(кр.) + 43.75O_2(г.) \rightarrow 35CO_2(г.) + 17.5H_2O(ж.) + 0.5Sb_2O_4(кр.),$$

$$Sb_2O_3(кр.) + 0.5O_2(г.) \rightarrow Sb_2O_4\ (кр.),$$

где кр. – кристалл, г. – газ, ж – жидкость.

Исходя из среднего значения Δ_cU, молярной массы и с учетом поправок, рассчитаны стандартные значения энергии сгорания Δ_cU^0 и энтальпии сгорания Δ_cH^0. По полученному значению Δ_cH^0 определена стандартная энтальпия образования Δ_fH^0 для адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы $Ph_4SbO_2CC_{10}H_{15}$ при T = 298.15 К.

Используя полученное в настоящей работе значение Δ_fH^0 и имеющиеся в литературе данные об абсолютной энтропии вещества в кристаллическом состоянии, рассчитано значение Δ_fG^0 и K_f при той же температуре.

Сопоставлены термодинамические свойства изученного соединения и имеющиеся в литературе данные для $Ph_3Sb(O_2CC_{10}H_{15})_2$, а также для Ph_5Sb. Получены качественные и количественные зависимости свойств от состава соединений.

Диэлектрические и механические характеристики пленок полимерных композиций ПММА-ПФГ с различным содержанием ПФГ

Хайруллин А.Р. [1], Симонова М.А. [1], Замышляева О.Г. [2]
[1]*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*
E-mail: ahairullin@hotmail.com

Несмотря на большое количество работ, посвященных разработке методов синтеза и изучению физико-химических свойств фторсодержащих сополимеров, многие вопросы, связанные с влиянием различного рода взаимодействий на конформационные свойства макромолекул, а также их способность образовывать различные надмолекулярные структуры в растворах и пленках остаются пока открытыми.

Цель работы – изучение прочностных и электрических характеристик пленок, отлитых из полимеров полиметилметакрилата (ПММА) с сверхзразветвленным полифениленгерманом (ПФГ), в зависимости от процентного содержания фторированного компонента в полимерной композиции ПММА-ПФГ.

Пленки ПММА-ПФГ были получены методом полива из общего растворителя.

Содержание ПФГ в композитах варьировалось от 0.01 до 15 % . Строение полимеров было подтверждено методом ИК-спектроскопии. Полученные результаты сопоставлены с диэлектрическими и механическими характеристиками для линейного полиметилметакрилата.

Диэлектрические характеристики образцов измеряли в диапазоне температур от 20 до 90 °С и диапазоне частот от 500 до 910000 Гц. Методом диэлектрической спектроскопии показано, что введение малого количества ПФГ (0.01% и 0.05%) приводит к улучшению электрических свойств образца, это можно объяснить тем, что молекулы ПФГ равномерно распределяются по объему полимера. При последующем увеличении концентрации наполнителя до 0.5% начинают образовываться кластеры ПФГ, что приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости, из-за образования пустот в полимере. При дальнейшем росте концентрации наполнителя, количество кластеров увеличивается; диэлектрическая проницаемость увеличивается за счёт того, что все пустоты заполняются ПФГ.

В тоже время, показано, что введение любой концентрации наполнителя приводит к ухудшению физико-механических свойств полимера. Так для концентрации в 15% ПФГ максимальное напряжение составляет 30.58 Н/мм^2, а максимальное напряжение 2.28%, в то время как для чистого ПММА величины составляют, соответственно, 54.8 Н/мм^2 и 7.6%.

Термодинамика комплексообразования глицил-глицил-глицина с ионом меди (II) в растворителях вода-этанол и вода-диметилсульфоксид

Хренова Т.М., Усачева Т.Р.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
E-mail: OXT@isuct.ru

В настоящей работе методом потенциометрического титрования при температуре 298.15 К и ионной силе 0.1 ($NaClO_4$) проведено исследование состава и устойчивости комплексов ионов меди (II) с цвиттерионом глицил-глицил-глицином (триглицин, $HL^{\pm}$) и триглицинат-ионом (L^-) в растворителях вода-этанол (H_2O-EtOH) и вода-диметилсульфоксид (H_2O-DMSO). Средневзвешенные значения логарифмов констант устойчивости комплексов $[CuL]^+$ и $[CuHL]^{2+}$ в растворителях H_2O-EtOH и H_2O-DMSO представлены в таблице.

Таблица. Устойчивость комплексов $[CuL]^+$и $[CuHL]^{2+}$ в смесях H_2O-EtOH и H_2O-DMSO.

X_{DMSO}, мол.д	lgβ$[CuL]^+$	lgβ$[CuHL]^{2+}$	X_{EtOH}, мол.д	lgβ$[CuL]^+$	lgβ$[CuHL]^{2+}$
0	5.26±0.05	2.26±0.06	0.1	5.68±0.06	2.04±0.06
0.1	5.59±0.08	2.66±0.13	0.3	6.06±0.06	3.17±0.06
0.3	5.88±0.09	3.03±0.08	0.5	6.95±0.06	3.87±0.06

Анализ сольватационных вкладов реагентов в изменение устойчивости комплексов $[CuL]^+$ и $[CuHL]^{2+}$ в бинарных растворителях проведен с позиций сольватационно-термодинамического подхода. Сольватационный вклад $[CuHL]^{2+}$ рассчитан с привлечением литературных значений $\Delta_{tr}G(Cu^{2+})$ [1] и $\Delta_{tr}G(HL^{\pm})$ [2,3] по уравнению: $\Delta_{tr}G([CuHL]^{2+})=\Delta_{tr}Gr_1+\Delta_{tr}G(HL^{\pm})+\Delta_{tr}G(Cu^{2+})$.

При переходе от воды к растворителям H_2O-EtOH и H_2O-DMSO происходит увеличение устойчивости триглицинатов меди (II). Сравнительный анализ собственных и литературных данных [4-7] позволяет предположить, что увеличение устойчивости комплексов $[CuL]^+$ и $[CuHL]^{2+}$ обусловлено, в основном, дестабилизацией лиганда при переходе от воды к водно-органическим смесям.

Список литературы

[1] Lewandowski A. // Electrocimica Acta. 1985. Vol. 30. №3. P. 311-313.
[2] Усачева Т.Р., Кузьмина К.И., Фам Тхи Л., Шарнин В.А. // Журнал физической химии. 2014. Т. 88. №7. С. 1176-1179.
[3] Nozaki Y. // Journal of Biological Chemistry. 1971. Vol.246. №10. P. 2211-2217.
[4] Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А. // Журнал неорганической химии. 2011. Т. 56. С. 1208-1211.
[5] Наумов В.В., Исаева В.А., Ковалева Ю. А., Шарнин В.А.// Журнал физической химии. 2013. Т. 87. С. 1135-1137.
[6] Исаева В.А., Гессе Ж.Ф., Наумов В.В., Шарнин В.А.// Журнал неорганической химии. 2007. Т. 52. С. 1243-1246.
[7] Исаева В.А., Наумов В.В., Гессе Ж.Ф., Шарнин В.А. // Координационная химия. 2008. Т. 34. С. 631-635.

Инициированное окисление 1,4-диоксана в присутствии добавок фуллерена C_{60}

Любимова К.С., Шарипова Г.М., Сафарова И.В.
Башкирский государственный университет, Уфа
E-mail: gulnaz-sharipova@list.ru

Фуллерен C_{60} известен как ингибитор химических и биохимических реакций окисления. Одним из важнейших интермедиатов жидкофазного окисления углеводородов являются пероксильные радикалы $RO_2^{\bullet}$, в связи с чем в качестве реакции обрыва цепи окисления предполагается реакция фуллерена с этими радикалами.

Эффективность антиокислительного действия фуллерена C_{60} изучали с помощью двух экспериментальных методов: 1) манометрического, когда ингибирующее действие фуллерена изучали по влиянию его добавок на скорость поглощения кислорода в окисляющемся 1,4-диоксане с помощью высокочувствительной манометрической установки; 2) по скорости расходования фуллерена методом кинетической спектрофотометрии (спектрофотометр Shimadzu UV-2450PC) на примере модельной реакции инициированного окисления 1,4-диоксана при длине волны λ=256 нм, соответствующей максимуму поглощения изучаемого соединения.

Для этих методов сохранялись стандартные условия: T = 348К, скорость инициирования $V_i = 2\cdot10^{-7}$ М/с, инициатор - азодиизобутиронитрил (АИБН).

Из кинетических кривых с помощью полиномиального анализа были рассчитаны начальные скорости поглощения кислорода. В области малых концентраций фуллерена между скоростью поглощения кислорода в ингибированном процессе и концентрацией введенного ингибитора выполняется соотношение (1):

$$F = (V_0/V) - (V/V_0) = fk_7[C_{60}]/(2k_6\cdot V_i)^{1/2}, \qquad (1)$$

где V_0 и V - скорость поглощения кислорода в отсутствии и в присутствие добавок фуллерена, f – емкость ингибитора, $2k_6$ =6,73 $\cdot10^7$ $M^{-1}c^{-1}$ - константа скорости рекомбинации двух $RO_2^{\bullet}$ радикалов.

На основании спрямлений в координатах уравнения (1) определена эффективная константа скорости ингибирования fk_7=(1.0±0.4) $\cdot10^4$ $M^{-1}c^{-1}$.

Из кинетических кривых расходования фуллерена были рассчитаны начальные скорости расходования ингибитора. На основании зависимости начальной скорости расходования фуллерена от начальной концентрации введенных добавок соединения, используя уравнение (2)

$$V = -\frac{d[InH]}{dt} = \frac{k_7}{\sqrt{2k_6}}[C_{60}]\sqrt{V_i}, \qquad (2)$$

было рассчитано значение константы ингибирования k_7=(2.0±0.1)$\cdot10^4$ $M^{-1}c^{-1}$.

Сравнение этой величины с найденным ранее значением fk_7 позволяет найти значение стехиометрического коэффициента ингибирования f, который оказался равен 0,5.

Работа выполнена при поддержке проекта (код проекта: 299, 2014 г.), используемого в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности.

Физико-химические свойства витаминов группы В

Шипилова А.С., Гусарова Е.В., Князева С.С.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: 28_stasy@bk.ru

Витамины - это биологически активные компоненты нашей пищи, необходимые для нормального протекания обменных процессов в организме человека. Они действуют как своеобразные катализаторы химических и биологических процессов, непрерывно происходящих внутри нас. Большинство витаминов в организме не синтезируется, так как их источником является внешняя среда (пищевые продукты растительного и животного происхождения, микроорганизмы). Но даже при регулярном потреблении необходимого количества витаминосодержащих продуктов есть риск возникновения витаминной недостаточности вследствие низкого содержания витаминов в пище или нарушения их всасывания [1]. Для восполнения потребности организма в витаминах используют различные витаминные комплексы, для создания которых зачастую не хватает различных физико-химических свойств, поэтому данная работа, посвященная изучения витаминов B_2, B_3, B_9 и B_{12}, представляет собой практический интерес.

Изучаемые нами витамины приобретены в фирме Fluka. Согласно паспорту, исследуемые нами вещества являются индивидуальными соединениями. С помощью порошковой рентгенографии нами установлено к каким модификациям относятся исследуемые образцы (дифрактометр рентгеновский XRD-6000 фирмы Shimadzu).

Для определения термодинамических функций исследуемых соединений использовали калориметрию сгорания и вакуумную адиабатическую калориметрию (БКТ-3.0). Для расчета абсолютной энтропии и энтропии образования рибофлавина, никотиновой кислоты и цианокобаламина изучены температурные зависимости теплоемкости в интервале температур 7–330K, 5–346 и 6–343K соответственно. Для всех исследуемых соединений теплоемкость монотонно и практически линейно увеличивается с ростом температуры, не проявляя видимых аномалий. Кроме того, для данных соединений были оценены фрактальные размерности, указывающие на

слоистую структуру образцов, и характеристические температуры Дебая, значение которых указаны в ранее опубликованных работах[2-4].

Для определения энергии сгорания витамина B_2, B_9, B_{12} использовали калориметр (V-08) со статической калориметрической бомбой и изотермической оболочкой. Конструкция калориметра, процедура измерения энергии сгорания приведена в работе [5]. По полученным величинам рассчитали энтальпию образования. Исходя из полученных, благодаря эксперименту, значений, стало возможным рассчитать функцию Гиббса-Гельмгольца. Таким образом, для B_2, B_3, B_{12} нами получены полные наборы термодинамических функций, представленные в таблице 1.

Таблица 1. Энтальпия сгорания и термодинамические характеристики образования витаминов.

Соединение	$-\Delta_c H°$ (кДж·моль$^{-1}$)	$-\Delta_f H°(298)$ (кДж·моль$^{-1}$)	$-\Delta_f S°(298)$ (Дж·(моль·K)$^{-1}$)	$-\Delta_f G°(298)$ (кДж·моль$^{-1}$)
$C_{17}H_{20}N_4O_6$	8116 ± 13	1432 ± 13	1961 ± 3	847 ± 14
$C_5H_4N{-}COOH$	-	344.9 ± 0.9 [4]	503 ± 3	195 ± 2
$C_{19}H_{23}N_7O_8$	8942.8±5.2	1821.0±5.7	-	-
$C_{63}H_{89}CoN_{14}O_{14}P$	33459 ± 14	5017 ± 15	7281 ± 5	2846 ± 15

С целью выяснения термической стабильности исследуемых соединений была использована дифференциальная термическая калориметрия (дифференциальный сканирующий калориметр Labsys фирмы Setaram).

Список литературы

[1] Estevinho B. N., Carlan I., Blaga A., Rocha F. // Soluble vitamins (vitamin B12 and vitamin C) microencapsulated with different biopolymers by a spray drying process. Powder Technology. 2016. V. 289. P. 71–78.

[2] Knyazev A.V., Smirnova N.N., Plesovskikh (Shipilova) A.S., Shushunov A.N., Knyazeva S.S. // Thermochimica Acta, 2014. V. 582. P. 35–39.

[3] Knyazev A.V., Letyanina I.A., Plesovskikh (Shipilova) A.S., Smirnova N.N., Knyazeva S.S. // Thermochimica Acta. 2014. V. 575. P. 12– 16.

[4] Knyazev A.V., Smirnova N.N., Shipilova A.S., Shushunov A.N., Gusarova E.V.,Knyazeva S.S. // Thermochimica Acta. 2015. V. 604. P. 115–121.

[5] Лебедев Б.В., Кипарисова Е.Г. // Журнал физической химии. 1996. Т. 7. № 8. С. 1351–1358.

Дефолиант, обладающий физиологической и инсектицидной активностью

Шукуров Ж.С., Тогашаров А.С.

Институт общей и неорганической химии АН РУз, г. Ташкент, Узбекистан

Для получения высокого урожая хлопчатника наряду с проведением агротехнических мероприятий, необходима защита растений от всевозможных вредителей и болезней, а также необходимо провести качественную дефолиацию. Это обуславливает необходимость создания малотоксичных,

эффективных дефолиантов, обладающих физиологической и инсектицидной активностью.

В связи с этим для физико-химического обоснования процесса получения дефолианта, обладающего инсектицидной активностью была изучена растворимость в системах: $NaClO_3 \cdot 2CO(NH_2)_2$- [95,0% C_2H_5OH + 5,0% $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$] - H_2O и [99,65 % $NaClO_3 \cdot 2CO(NH_2)_2$ + 0,35%$NH_2C_2H_4OH \cdot CH_3COOH$]- [95,0% C_2H_5OH + 5,0% $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$] - H_2O визуально-политермическим методом в широком температурном интервале.

Установлено, что для получения дефолианта целесообразно смешивание 70%-го раствора дикарбамидохлората натрия (ДКХН) и ацетата моноэтаноламина(АМЭА) с 5,0 %-ым спиртовым раствором циперметрин.

Для обоснования технологического процесса получения дефолианта изучена зависимость изменения физико-химических свойств растворов от состава компонентов в системе {70% [99,65% $NaClO_3 \cdot 2CO(NH_2)_2$ + 0,35% $NH_2C_2H_4OH \cdot CH_3COOH$] + 30% H_2O} -[95% C_2H_5OH + 5,0% $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$]. Определены температура кристаллизации, pH, плотность, вязкость и показатель преломления растворов данной системы в зависимости от содержания компонентов. Анализ диаграмм «состав-свойства» изученной системы показывает, что с повышением концентрации [95% C_2H_5OH + 5,0% $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$] в растворе дикарбамидохлората натрия значения температуры кристаллизации, плотности, pH понижаются, а значения вязкости и показателя преломления увеличиваются. В результате изучения растворимости компонентов в вышеуказанных системах и изменения физико-химических свойств (температуры кристаллизации, pH, вязкости, плотности) растворов в зависимости от соотношения компонентов установлены оптимальные технологические параметры получения жидкого дефолианта, обладающего физиологической и инсектицидной активностью.

Агрохимические испытания показали, что препарат обладает хорошей дефолиирующей и физиологической активностью и кроме того способствует 98%-му уничтожению сосущих вредителей.

СЕКЦИЯ 6
Прикладные исследования и материалы

Экспериментальное исследование процесса сверхкритического водного окисления в периодическом и проточном режимах

Аетов А.У., Усманов Р.А., Габитов Р.Р., Мазанов С.В.
Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет, Казань
E-mail: aetovalmaz@mail.ru

Наименование технологии: технология сверхкритического водного окисления (СКВО). Вид технологического процесса: сверхкритическая флюидная технология. Область применения: химическая и нефтехимическая промышленность. Описание технологии: при температурах и давлениях выше критических плотность насыщенного пара и жидкости становится одинаковой (0,05-0,30 г/см3), а граница между фазами исчезает.

На кафедре ТОТ КНИТУ авторами создана экспериментальная установка СКВО непрерывного действия (рис. 1). В качестве окислителя используется кислород воздуха.

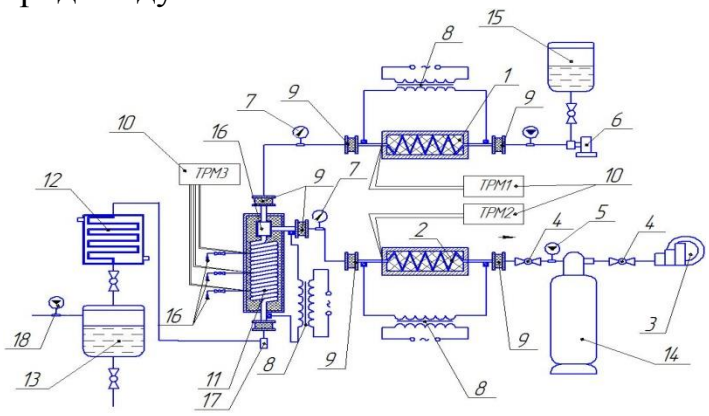


Рис. 1. Принципиальная схема проточной установки СКВО.

Водный сток поступает из емкости 15 в насос высокого давления 6, где сжимается до 25МПа и затем поступает в теплообменник 1, нагрев осуществляется пропусканием тока через змеевик теплообменника, подключенного в цепь вторичной обмотки трансформатора 8. Воздух сжимается в компрессоре 3 до 25Мпа, поступает в рессивер 14, затем поступает в воздушный теплообменник 2. Предварительно нагретые до сверхкритической температуры стоки и воздух в определенном объемном соотношении направляются в смеситель 16. Затем смесь поступает в реактор СКВО, где протекает реакция водного окисления. Неорганические соединения, не растворившиеся в сверхкритической воде, выпадают в твердый осадок в камере 17. Реакция СКВО протекает с выделением тепла и не требует больших

энергозатрат после выхода на рабочий режим. Очищенный сток после реактора поступает в охладитель 12. После сток проходит через регулятор давления и поступает в сборник жидкости и отделитель воздуха 13. Температура в реакторе и в теплообменниках измеряется и регулируется терморегуляторами 10 марки ТРМ-1 «Овен». Расход воздуха измеряется расходомером газовым VA-420 18.

Экологические и экономические преимущества ферментативных технологий котонизации отходов льнопроизводства

Аникина Е.Н., Буров А.В.,Чешкова А.В.., Логинова В.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

История развития технологий котонизации низкосортного льна и отходов льнопроизводства таковы, что в 30-е года прошлого века в период дестрабилизации межгосударственных отношений, сбоев в поставках хлопка и острого дефицита натуральных волокон была создана котонинная промышленность. Сегодня, когда дефицит для России составляет не только хлопковые, но и химические волокна развитие производств по переработки льна принимает особое стратегическое значение. Предприятия по переработке льна являются конкурентными, так как в нашей стране существуют большие посевные площади для его выращивания. Факторами низкой внедряемости технологий химической котонизации стали высокая себестоимость процессов ввиду наличия операций промывки, а также неэкологичность. Высокозагрязненные стоки требуют организации очистных сооружений. Механические технологии не адаптированы к тому, что российский лен сильно лигнифицирован. Нами предложена технология, позволяющая экологизировать процесс котонизации за счет использования ферментов и повысить экономичность – за счет исключения стадий промывки.

Оптимизирована композиция ферментов (менее 0,1 % от массы субстрата), обеспечивающих эффективную котонизацию при температуре 18-30 ^{o}C (комплекс пектиназ и маннаназ) и выход котонина до 68%. Рассчитанный удельный расход воды -0,5 л/кг волокна, пара – 0,01 кг/кг волокна. Установлено, что в процессе маломодульной ферментной модификации обеспечивается эффективный гидролиз нецеллюлозных полисахаридов и котонизация с максимальным сохранением лигнинного компонента. Выявлена специфика сорбционных свойств котонина ферментативного способа разволокнения [1,2]. Получение котонина льна с высоким содержанием природного биоцида лигнина открывает широкие возможности по созданию актуальных объемных наполнителей, утеплителей, шумо- и теплоизоляционных материалов для автомобильной отрасли, фильтровальных полотен для очистки воздуха в системах вентиляции. В условиях производства наработаны опытные

партии котонина, использованного впоследствии для формирования ВПМ. В качестве связующего выбрана оригинальная композиция термопласта, стирол-акрилой эмульсии, водной дисперсии циклических олигомеров ПА. Выявлено влияние биополимеров входящих в состав волокон льна и степени очистки льноволокна на деформационные и структурные свойства пленок и ВПМ. Установлено, что лигнинный компонент обеспечивает увеличение разрывных характеристик и гидрофобности ВПМ.

Работа выполнена при поддержке ГРАНТа РФФИ 14-03-00417 «а».

Сорбционные свойства новых магнитоактивных материалов на основе полимерного комплекса гумата с поливиниловым спиртом

Арнт О.В., Жакина А.Х., Амирханова А.К.
ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», Караганда
E-mail: oxana230590@mail.ru

В последнее время пристальное внимание исследователей привлекают вопросы создания эффективных промышленных сорбентов на основе гуминовых кислот с дальнейшей их модификацией. Учитывая высокий природный связующий и комплексообразующий потенциал гуминовых кислот, представлялось актуальным проведение исследований в области получения и применения полимерных комплексов гуминовых кислот с синтетическими полимерами с приданием им магнитных свойств.

Перспективность таких исследований определяется возможностью использования гуминовых поликомплексов в различных отраслях народного хозяйства и решением ряда экологических проблем, связанных с использованием окисленных углей, являющихся отходами угледобычи и дешевой доступной базой для получения гуминовых кислот [1].

Интерес к синтетическим полимерам и комплексам на их основе с гуминовыми соединениями обусловлен возможностью варьирования по способам их получения и свойствами полученных полимерных комплексов. В качестве исходных объектов исследования для получения поликомплексов использованы: гуминовая кислота, полученная из окисленных углей Шубаркольского месторождения, и поливиниловый спирт. Поликомплексы на их основе получены различными способами их смешения с приданием им магнитных свойств.

Методами потенциометрии, кондуктометрии и вискозиметрии изучено влияние состава исходной смеси и pH среды на способность гуминовых кислот к образованию полимерных комплексов с магнитными свойствами. Показана определяющая роль pH среды в комплексообразовании.

Для полученных поликомплексов разного состава проведено определение сорбционных свойств по ионам меди. Исследования показали, что несмотря на

их высокую комплексообразующую способность степень сорбции по иону меди составляет до 80%. Исследования полимерных комплексов гуминовых кислот с синтетическими полимерами с приданием им магнитных свойств имеют широкие перспективы для направленной модификации гуминовых кислот и для создания наиболее экономичным и технологичным способом нового класса композиционных материалов самого разнообразного применения.

Список литературы

[1] Поляков А., Гольдт А., Сорокина Т., и др. Синтез биосовместимых магнитных наночастиц с различной морфологией и их стабилизация гуминовыми кислотами // Перспективные материалы. – 2010. – № 9. – С. 204-210.

Изучение процессов придания текстильным материалам бактерицидных свойств

Асхабова З.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
E-mail: ovk-56@mail.ru

Цель работы - создание бактерицидных текстильных материалов путем нанесения на них полимерных композиций, включающих биологически активный препарат на основе гумусовых кислот торфа и наносеребро.

Перспективность работы предопределена тем, что у базового объекта исследования – препарата Томед – выявлены выраженные лечебные эффекты при использовании его в качестве стимулятора регенерации кожных покровов, а в присутствии и химически сформированных непосредственно в целлюлозном субстрате наночастиц серебра появляется принципиально новая возможность получения бактерицидных самостерилизующихся материалов и изделий.

Изучены процессы восстановления серебра различными по природе реагентами и веществами, модификации целлюлозных материалов растворами восстановленного серебра, определены оптимальные условия ее проведения и минимальные концентрации частиц серебра в ткани, обеспечивающие бактерицидный эффект.

Детально изучены ИК-спектры растворов и осадков гуминовых кислот, растворы восстановленного глюкозой серебра и растворы гуматов серебра. Показано, что ИК-спектр гумата серебра по характеру спектральной кривой мало отличается от ИК-спектра гуминовой кислоты. Предположено, что механизм взаимодействия серебра с гуминовыми кислотами носит адсорбционный характер. Определен количественный анализ растворов серебра и обработанных в них текстильных материалов на содержание в них серебра.

С помощью специалистов микробиологической лаборатории показано, что при формировании серебра в ткани из раствора, содержащего Томед,

эффект бактерицидности, проверенный на трех видах микроорганизмов (грам-положительных - staphilococcus aureus, грамм-отрицательных - кишечной палочки Escherichia coli и грибов рода Condida) усиливается. Очевидно, это связано со свойствами гуматов, усиливающих восстановительное действие в системе и обеспечивающих эффективное и равномерное формирование наночастиц серебра в волокне, что позволяет получить текстильные материалы с высоким бактерицидным эффектом, обладающие биологической активностью с широким диапазоном терапевтического действия – регенерирующего, противовоспалительного, антиоксидантного.

Работа выполнена под руководством доцента кафедры ХТВМ, к.т.н. Козловой Ольги Витальевны.

Сферопластики на основе полидиметилсилоксана и полых стеклянных микросфер

Березина И.С.
Владимирский государственный университет им А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир

С целью создания высокопрочных термостойких теплоизоляционных материалов были проведены исследования композиций на основе полых стеклянных микросфер и связующего – полиорганодиметилсилоксана. Последний в свою очередь получался путем сшивки концевых ОН– групп низкомолекулярного диметилсилоксанового каучука смесью тетраэтоксисилана и диэтилдикаприлата олова. Количество связующего в СП находилось в пределах от 10 до 30% (объемных). При этих соотношениях композиционный материал имел характерную трехфазную структуру полимер –воздух –стекло с наличием большого количества открытых пор. Последнее обстоятельство позволило получать теплоизоляционные изделия весьма сложной конфигурации, отказавшись от применения операции прессования и выдержки под высоким давлением. При этом СП формуется в изделие при небольшом давлении (0,2 МПа) и комнатной температуре, затем извлекается и после этого окончательная сшивка и удаление летучих продуктов за счет открытых пор происходит при атмосферном давлении.

Исследования термостойкости СП с помощью термогравиметрического анализа и ИК-спектроскопии показали устойчивость композиционных материалов до температуры 548 К. Кроме того было выявлено, что с увеличением содержания микросфер наблюдается преобладание процесса деполимеризации основной цепи над процессами сшивки и окисления боковых органических радикалов. Это явление объясняется наличием на поверхности стеклянного наполнителя значительного количества силанольных групп, которые способствуют гидролитической деструкции полиорганосилоксана по основной цепи.

Таблица 1. Характеристики СП в зависимости от содержания связующего

Показатель	Значение
Кажущаяся плотность	280 – 390 Кг/м^3
Предел прочности при растяжении	0,8 – 1,5 МПа
Относительное удлинение	6 – 20 %
Коэффициент теплопроводности	0,08 – 0,15 Вт /м К

Таким образом, благодаря высоким прочностным показателям в сочетании с хорошими теплоизоляционными свойствами разработанные материалы могут быть использованы во многих областях науки и техники, например в судостроении и аэрокосмической отрасли [1].

Список литературы

[1] В.Ю. Чухланов, Д.В. Жилин. Исследование влияния термостабилизаторов на диэлектрические свойства герметика на основе полидиметилсилоксана.// Авиационные материалы и технологии. ВИАМ. № 4, 2012. с.56-59.

Минерально-магнитные сорбенты для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов

Василец Е.П., Жакина А.Х., Рапиков А.Р.
Институт органического синтеза и углехимии
Республики Казахстан, Караганда
E-mail: vassilets88@mail.ru

Перспективным направлением научных исследований является разработка способов создания новых материалов. К таким материалам относятся композитные материалы, обладающие комплексом новых свойств, которые могут быть использованы при решении экологических проблем, таких как, например, очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов.

В последние годы в технологии очистки природных и сточных вод все большее распространение находят минеральные алюмосиликатные адсорбенты, которые вполне успешно заменяют традиционно используемые в практике очистки воды высокоэффективные, но дорогостоящие активированные угли.

Неорганические материалы могут служить прекрасными носителями для закрепления на поверхности различных соединений при их модификации. Для придания неорганическим носителям ряда дополнительных свойств, таких как высокие сорбционная емкость, гидролитическая устойчивость и т.п., их поверхности модифицируют органическими, неорганическими или металлокомплексными соединениями. Гидролитическую устойчивость модифицированного кремнезема можно повысить путем введения в его структуру ионов алюминия или циркония. Введение в состав неорганической матрицы ионов железа может придать композиту магнитные свойства.

В настоящее время магнитным материалам уделяется повышенное внимание, связанное с сочетанием необычных физических и магнитных свойств наночастиц, позволяющих использовать их в качестве магнитоактивных сорбентов в технологиях очистки воды. Однако, работы по получению минеральных сорбентов, обладающих магнитными свойствами, из отходов угледобычи ранее не проводились. В качестве доступной основы для создания эффективных минерально-магнитных сорбентов использованы отходы угольного производства – горелые породы (ГП). Их утилизация представляет актуальную проблему.

ГП образуются при сгорании угольных отходов, складируемых на открытых площадках в виде терриконов, которые самовозгораются при контакте с кислородом воздуха. Высокая температура в них способствует полному выгоранию горючих угольных слоев, спеканию минеральной части породы и формированию ее пористой структуры, содержанием минеральных веществ (в основном SiO_2 и Al_2O_3) до 90-98%.

Увеличение содержания железа в горелой породе проводили щелочным гидролизом раствора сульфата железа. Полученный композит отфильтровали, высушили и промыли до нейтральной среды. Композит имеет коричневый цвет, обладает магнитными свойствами и может быть использован для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод.

Получение сосновых масел для парфюмерных и клининговых средств

Венкова М.А.[1], Венкова С.И.[1], Чалков Н.О.[2]
[1]*МАОУ Лицей №38, Нижний Новгород*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*
E-mail: n.chalkov@orgkhim.com

Сосновое масло является смесью терпеновых углеводородов и спиртов, полученных в результате кислотно-каталитической гидратации скипидара, который служит природным источником α-пинена (более 80%) [1]. Сосновое масло находит свое применение в качестве компонентов лакокрасочных композиций, бактерицидных препаратов и флотационных агентов для извлечения цветных металлов из горных пород, а также в парфюмерных композициях и моющих средствах. Особые требования предъявляются к органолептическим свойствам (запах, цвет) соснового масла, используемого как компонент в парфюмерии и клининговых средствах. В промышленности в качестве катализатора на стадии гидратации скипидара используется ортофосфорная кислота. При этом запах конечного продукта после стадии ректификации не является приятным. В связи с этим целью данной работы является улучшение запаха соснового масла путем использования смеси

ортофосфорной и уксусной кислот на стадии кислотно-каталитической гидратации скипидара.

Введение уксусной кислоты в качестве сокатализатора должно улучшить органолептические свойства соснового масла за счет образования сложных эфиров терпеновых спиртов и уксусной кислоты (такие как изоборнилацетат), которые обладают приятным запахом.

Стадия кислотно-каталитической гидратации скипидара в присутствии смеси ортофосфорной и уксусной кислот проводили при температуре 60°С в течение 6 часов. По окончании данного процесса полученное масло-сырец подвергали нейтрализации в мягких условиях в связи с возможностью протекания процессов омыления сложных эфиров. Далее нейтрализованное масло-сырец направляли на ректификацию с разделением на три фракции: пиненовую, терпеновых углеводородов и терпеновых спиртов (сосновое масло). Процесс ректификации проводится при пониженном давлении и в атмосфере инертного газа (азота) для исключения появления нежелательных продуктов. В результате ректификации получили сосновое масло с содержанием терпеновых спиртов более 95% (премиум качества) с приятным запахом. Выход целевой фракции составил более 25%.

Список литературы

[1] Выродов, В.А. Технология лесохимических производств: Учебник для вузов / В.А. Выродов, А.Н. Кислицын, М.И. Глухарева и др. // М.: Лесная промышленность, 1987. – 352 с.

Влияние водорастворимых акриловых полимеров на процессы схватывания и твердения строительного гипса

Веселова А.С.[1], Гагаринов П.С.[2], Анисимова С.В.[2], Емельянов Д.Н.[1]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*
[2] *Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет, Нижний Новгород*
E-mail: anisimovasv@yandex.ru

Направленное управление процессами схватывания и твердения вяжущих веществ является актуальным в технологиях производства строительных материалов на основе строительного гипса. Впервые доказано, что использование в качестве добавок водорастворимых акриловых полимеров (до 0,1% полимера к гипсу) изменяет реологические свойства гипсовых суспензий, влияет на формирование кристаллогидратов сульфата кальция и определяет физико-механические характеристики затвердевшего камня.

Объектом исследований являлся строительный гипс марки Г-6 II Б производства Пешеланского гипсового завода. Полиакриловая кислота (ПАК) и

натриевые соли ПАК промышленно производимые, и сополимеры акриловой кислоты с метилакрилатом (АК-МА), специально синтезированные, использовались в виде 10-40%-ных водных растворов, при введении в воду для затворения гипса. Испытания полученных гипсовых суспензий и затвердевших образцов производилось с использованием методов по ГОСТ 23789-79 и подобранных методик для исследований. Проведены сравнительные испытания свойств для гипса без добавок и при введении замедлителей схватывания, традиционно используемых в технологиях производства гипсовых строительных материалов - янтарной и винной кислот.

Установлено, что в присутствии акриловых полимеров и с ростом их содержания к гипсу возрастает динамическая вязкость гипсовых суспензий, приготовленных при соблюдении водогипсового отношения В/Г=0,6. Проявления тиксотропности составов объяснены адсорбцией полимерных ионизированных молекул на плоскостях кристаллов сульфата кальция с организацией пространственных структур. Кроме того, нарастание вязкости системы определяет возможный захват воздуха при перемешивании суспензий.

Как низкомолекулярные органические кислоты, так и ПАК и ее соли проявляют замедляющее действие при схватывании и твердении гипса. Прочность затвердевшего гипса в присутствии замедлителей схватывания снижается по сравнению с бездобавочными гипсовыми отливками на 6-10%.

При введении сополимеров 90 моль. % АК - 10 моль. % МА, 95 моль. % АК - 5 моль. % МА выявлено незначительное влияние на замедление схватывания гипса и продолжительность процесса твердения. Прочность отливок гипса при этом увеличивается на 15-20%.

Полученные результаты могут быть интересны технологам заводов по производству гипсовых материалов.

Соинтеркалаты нитрата графита с органическими соединениями для получения углеродных наноматериалов

Вишневский В.Ю.[1], Макух Т.А.[2], Мизюнский А.И.[3], Берестнева Ю.В.[1], Ракша Е.В.[1], Савоськин М.В.[1]

[1]Государственное учреждение "Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко", Донецк

[2]Донецкий национальный университет, Донецк

[3]Донецкий национальный технический университет, Донецк

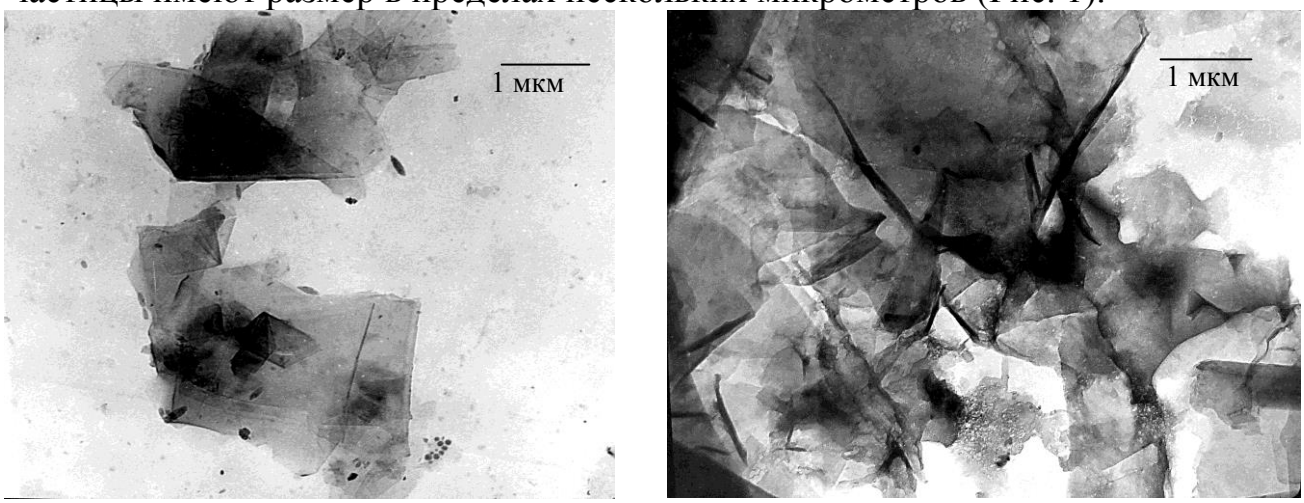
Email: m.savoskin@yandex.ru, vishnevskiy.vladislav@yandex.ru

Впервые получены тройные соединения соинтеркалирования графита (СИГ), при внедрении в нитрат графита органических соединений: диоксана, этилформиата, уксусной кислоты, ацетонитрила. Структурная реорганизация графитовой матрицы при образовании таких СИГ исследована методом

рентгенофазового анализа. Определены значения периода идентичности и высоты заполненного интеркалантом слоя в структуре полученных соединений.

Все полученные соединения обладают высокой способностью к вспучиванию при нагревании в режиме термоудара (900 °С). При этом коэффициент вспучивания симбатно возрастает с увеличением высоты заполненного интеркалантом слоя в графитовой матрице. На примере нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой, показано, что коэффициент вспучивания слабо зависит от соотношения органических соинтеркалантов.

Обработка полученных тройных СИГ этиловым спиртом с последующим диспергированием ультразвуком ведет к образованию углеродных наночастиц, микроструктуру которых исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Образующиеся таким образом графеноподобные частицы имеют размер в пределах нескольких микрометров (Рис. 1).



а б

Рис. 1. ПЭМ-микрофотографии графеноподобных наночастиц, полученных из нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и диоксаном (а), этилформиатом и уксусной кислотой (б).

Регулирование агрегативной и седиментационной устойчивости дисперсных систем гибридными нанокомпозитами

Гараев А.А., Проскурина В.Е., Галяметдинов Ю.Г.
Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет, Казань
E-mail: *swat_007_92@mail.ru*

Получение функциональных материалов на основе гибридных полимер-неорганических нанокомпозитов актуально в отношении процессов флокуляции многокомпонентных дисперсных систем (ДС). На примере модельной ДС – суспензии ZrO_2 систематизировано влияние активных параметров дисперсионной среды, дисперсной фазы и методологических аспектов процесса седиментации на

флокулирующие показатели полимер-неорганических гибридов. Выбор суспензии ZrO_2 обусловлен стабильными характеристиками по средним размерам $\overline{R} = 19 \cdot 10^{-6}$ м, полидисперсности по размерам и физико-химическим свойствам поверхности раздела фаз у частиц ZrO_2 (ξ = +60 мВ). Предложен простой способ получения гибридных нанокомпозитов без полимеризации при комнатной температуре, pH=3–4, путем смешения водных растворов золя $Mg(OH)_2$ и статистических сополимеров акриламида с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата с высокой молекулярной массой ($M>3{,}6 \cdot 10^6$) и различной концентрацией ионогенных звеньев β.

В режимах свободного и стесненного оседания проанализировано влияние концентрации гибридных нанокомпозитов на их флокулирующие показатели. Методом динамического светорассеяния установлена зависимость механизма процесса флокуляции от влияния концентрации ионогенных звеньев катионного сополимера акриламида в гибридных полимер-неорганических системах: при $\beta \leq 20\%$ – преимущественно мостичный, а при $\beta > 20\%$ – нейтрализационный. Наибольшая эффективность флокулообразования в суспензии ZrO_2 в широком концентрационном интервале отмечена в присутствии гибридного образца с β=10 %. Установлена корреляция между величинами флокулирующего эффекта и средними размерами образующихся агрегатов-флокул.

Отмечено влияние pH среды на конформационное состояние полимерных компонентов в гибридных системах и на структуру и протяженность двойного электрического слоя. Выявлена тенденция к возрастанию эффективных размеров макромолекулярных клубков.

Установленные на модельной суспензии ZrO_2 основные закономерности флокулирующего поведения полимер-неорганических гибридов могут быть успешно применены к реальным ДС – сточным водам промышленных предприятий.

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

Полимерные радиопоглощающие материалы на основе углеродных нанотрубок для крайне высокочастотного диапазона

Геранина А.М., Захарычев Е.А., Семчиков Ю.Д.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: lina.geranina@mail.ru

В связи с развитием радиоэлектронной техники, ростом её мощности и быстродействия при одновременной миниатюризации устройств, всё более актуальной становится задача создания новых эффективных радиопоглощающих материалов (РПМ). РПМ решают целый ряд задач: обеспечение электромагнитной совместимости радиоэлектронных устройств, миниатюризация радиоэлектронных блоков, уменьшение радиолокационной

заметности военной техники, защита человека от воздействия электромагнитного излучения, увеличение направленности антенн, обеспечение безэховости специальных комнат и устройств, гашение волны в волноводных трактах, защита информации от несанкционированного доступа и др.

Данное исследование направлено на создание радиопоглощающих материалов для перспективного частотного диапазона 27 - 40 ГГц. Для достижения максимальной эффективности радиопоглощения в качестве наполнителей исследовались различные марки углеродных нанотрубок: «Таунит» (длина более 2 мкм, диаметр 20-70 нм), «Таунит-М» (длина более 2 мкм, диаметр 8-15 нм), «Таунит-МД» (длина более 20 мкм, диаметр 30-80 нм). В качестве полимерной матрицы использовали поливинилхлорид, пластифицированный диоктилфталатом.

Проведенные исследования показали, что углеродные нанотрубки в 5-10 раз эффективнее в качестве радиопоглощающих наполнителей по сравнению с обычными формами углерода, техническим углеродом и графитом. Среди исследованных нанотрубок наибольшей эффективностью обладают нанотрубки марки «Таунит-М», что в первую очередь связано с их малым диаметром, за счет которого увеличивается эффект рассеяния падающего на материал излучения.

В результате проведенной работы были получены образцы листовых радиопоглощающих материалов с общим уровнем отражения (при их размещении на металлической подложке) 15-30 % в указанном диапазоне частот. При формовании на их основе листовых материалов со специальной рельефной поверхностью уровень отражения может быть снижен до 3 -5 %. Полученные РПМ могут быть использованы для обеспечения электромагнитной совместимости высокочастотных элементов (например, монолитных интегральных схем) электронных блоков, работающих в диапазоне частот 27-40 ГГц.

Электрические свойства синтактных пенопластов с полым углеродным наполнителем и связующим эпоксидной смолой

Гончаров А.С.
Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир
E-mail: nelo123@bk.ru

Синтактные пенопласты (сферопластики с полым сферическим наполнителем) используются в промышленности с середины прошлого столетия. Основное применение этих материалов теплоизоляция с высокими физико-механическими характеристиками, теплозащита высокоскоростных летательных аппаратов, герметизирующие составы. В настоящее время наибольшее распространение нашли сферопластики на основе термореактивных полимерных связующих, наполненных стеклянными микросферами.

В качестве связующего использовался эпоксидная смола. В качестве отвердителя использовался катализатор К-18 (диэтилдикаприлат олова и тертаэтоксисилан). Углеродные микросферы получали путем пиролиза фенолформальдегидных полых микросфер в среде аргона при температуре 1473 К, в течение 4 часов.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы: экспериментально определенная точка перехода в электропроводящее состояние соответствует 26% (об) содержанию наполнителя в сферопластике. Температурная зависимость электрического сопротивления носит обратный характер и снижается с ростом содержания полупроводника в сферопластике. Наибольшее поглощение электромагнитного излучения синтактным пенопластом на частоте 9,8 ГГц наблюдается вблизи точки перехода композиции в электропроводящее состояние.

Список литературы

[1] Bardella L. and Genna F. On the elastic behavior of syntactic foams // International Journal of Solids and Structures. - 2001. - N 38. - P. 307-333.

Сравнительный анализ сорбционной активности алюмосиликатов по отношению синтетических красителей разных классов

Григорьева А.И.
Ивановский государственный химико-технологический университет
E-mail: alina230_@bk.ru

На кафедре ХТВМ ИГХТУ проводятся исследования по использованию синтетических и природных алюмосиликатов в текстильно-отделочном производстве. Уникальные сорбционные способности минералов делают перспективным применение их в качестве сорбентов для удаления синтетических красителей из отработанных красильных растворов.

В работе использовались красители, которые наиболее часто применяются в текстильно-отделочном производстве - активные, прямые и пигменты.

При введении порошков минералов в отработанные растворы они «захватывают» красители и оседают вместе с ним. Таким образом хорошо удаляются пигменты (за 2-4 часа). При этом наиболее эффективными сорбентами оказываются минералы, склонные к быстрому осаждению (бентонит, фторированный алюмосиликат). Алюмосиликатные сорбенты, имеющие светлую окраску, приобретают оттенки, соответствующие цвету пигмента, и могут быть использованы как наполнители для производства стройматериалов.

Прямые красители сорбируются алюмосиликатами несколько хуже , чем пигменты. Для их полного обесцвечивания требуется от 10 до 150 часов. Активные красители с помощью алюмосиликатов извлечь не удалось. Причиной затрудненной сорбции порошками природных алюмосиликатов

прямых и, тем более активных красителей принято считать их отрицательный заряд, приобретаемый при растворении в воде ($КрSO_3Na \leftrightarrow КрSO_3^- + Na^+$) [1].

Для обеспечения полной очистки было предложено в сочетании с алюмосиликатами использовать сильный окислитель – пероксид водорода. Наличие в природных минералах примесей, содержащих соединения металлов переменной валентности, позволяет повысить окислительный потенциал пероксида, катализируя его разложение. Высокая сорбционная активность природных минералов в сочетании с их активирующим действием на пероксид приводит к обесцвечиванию водорастворимых красителей (прямых и активных).

Таким образом, можно говорить о том, что очистка отработанных растворов от синтетических красителей с использованием нерастворимых алюмосиликатов имеет большие перспективы.

Список литературы

[1] Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: Наукова Думка, 1988. 248 с.

Руководители: Шарнина Л.В., Владимирцева Е.Л.

Выделение и концентрирование ситостерина из кубовых остатков целлюлозно-бумажного производства

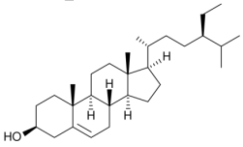
Дмитриева М.В.[1], Федотова Т.В.[2], Венкова С.И.[1]

[1]*Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение лицей №38, Нижний Новгород*

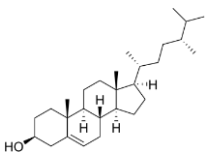
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*

На основе ситостерина производят гормональные препараты, область применения которых практически неограниченна: лечение гормональных заболеваний, заболеваний крови, болезни глаз, инфекционные заболевания, антисклеротические средства, компоненты контрацептивов. Кроме того, ситостерин является важной пищевой добавкой, направленной на снижение холестерина в крови, и эффективным биологически активным эмульгатором, который может использоваться в косметической промышленности [1]. Но до сих пор его не производят в России, а только в США, Финляндии, Франции и Китае.

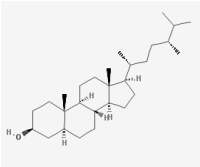
Ситостерин – это продукт, состоящий их изомерных вторичных спиртов стероидного ряда. Среди изомеров основным веществом является β-ситостерин (белые кристаллы или порошок, температура плавления 137-140ºС).



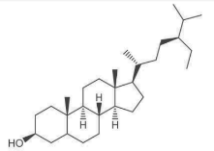
β-ситостерин



кампестерин



кампестанол



ситостанол

Рис. 1. Изомерные вторичные спирты стероидного ряда.

Он содержится в растительных маслах, прежде всего в соевом, а также в таловых маслах – продуктах делигнификации хвойных и лиственных пород деревьев.

Процесс получения стероидных спиртов осуществляется с помощью реакции омыления сложных эфиров жирных или смоляных кислот и спирта, содержащихся в таловом пеке, гидроксидом калия.

В результате проделанной работы были получены 2 образца ситостерина-сырца различного состава, в которых содержание основного вещества β-ситостерина колеблется от 51,7 до 74,6%, а суммарное количество стеринов от 70,1 до 97,6%. Оба образца ситостерина требуют дополнительной очистки селективными растворителями.

Список литературы

[1] А.Н. Трофимов, В.А. Чупрова. Технология получения бета-ситостерина из талловых продуктов. Химия растительного сырья. 2002. №2. С. 129–132.

Стабилизация наночастиц серебра полигексаметиленгуанидин гидрохлоридом в водных растворах

Думенко М.С., Беспалов А.В.
Кубанский государственный университет, Краснодар
E-mail: lab_413c_kubsu@mail.ru

Наночастицы серебра хорошо известны своей антибактериальной активностью, и в настоящее время все чаще используются для получения бактерицидных материалов и композиций. Для повышения агрегативной устойчивости гидрозолей серебра применяются различные полимеры и поверхностно-активные вещества. Среди широкого спектра полимеров, применяющихся для этой цели, чаще всего используют анионные и неионогенные полимеры, в то время как стабилизирующий эффект катионных соединений исследован в существенно меньшей степени, в связи с чем актуальной задачей является получение и исследование устойчивости золей серебра, стабилизированных полимерами данного типа. Одним из водорастворимых катионных полимеров является полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГхл), который обладает высокой биоцидной активностью и находит применение в качестве дезинфекционного средства, поэтому его использование в качестве стабилизатора для наночастиц серебра может существенно расширить спектр антибактериального действия получаемых композиций. Целью представленной работы было исследование стабилизации наноразмерных частиц серебра в водных растворах ПГМГхл.

Синтез наночастиц серебра осуществляли следующим образом: к водному раствору ПГМГхл при интенсивном перемешивании прибавляли определенное

количество нитрата серебра, после чего осуществляли восстановление ионов серебра свежеприготовленным раствором боргидрида натрия.

Спектры поглощения полученных золей содержат полосу поверхностного плазмонного резонанса с максимумом в районе 410-420 нм. Исследование полученных систем при помощи электронного микроскопа позволило установить наличие в системе изолированных наночастиц серебра с бимодальным распределением по размеру (небольшие частицы диаметром 3-6 нм и более крупные диаметром 20-50 нм), а также их агломератов.

Проведенные исследования показали высокую агрегативную устойчивость исследуемых систем к различным внешним воздействиям, таким как УФ излучение, нагревание и действие электролитов. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о высокой стабилизирующей способности ПГМГхл по отношению к наночастицам серебра.

Список литературы

[1] Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Успехи химии. 2008. Т. 77, №3. С. 242-269.
[2] Воинцева И.И. // Вода: химия и экология. 2011. №7. С. 39-45.

Диэлектрические свойства композиции на основе полидиметилсилоксана наполненного оксидом титана в СВЧ-диапазоне

Железнякова А.А.
Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир

Целью представленной работы являлось исследование диэлектрических характеристик полиорганосилоксановых эластомеров модифицированных эффективными термостабилизаторами в сантиметровом радиодиапазоне.

В качестве кремнийорганического связующего был использован низкомолекулярный диметилсилоксановый каучук СКТН - А с концевыми гидроксильными группами, а в качестве модификатора - рутильная форма диоксида титана.

Далее в лабораторном смесителе производилось смещение модификатора с заданным количеством СКТН-А содержащим 3% катализатора К – 18. Полученную композицию наносили на полированную металлическую поверхность через специализированную фильеру. После чего выдерживали данную пленку в течение 72 часов при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Диэлектрическая проницаемость полученных образцов измерялась с помощью квазиоптического метода на частоте, 9,8 ГГц, подробно описанного в работе [1]. При введении диоксида титана происходит увеличение диэлектрической проницаемости полиорганосилоксановой плёнки. Это

объясняется тем, что диэлектрическая проницаемость диоксида титана достаточно высока.

Экспериментальное определение двух параметров, таких как радиопрозрачность и диэлектрическая проницаемость позволяет легко рассчитать чрезвычайно важный параметр – тангенс угла диэлектрических потерь. Расчеты показывают, что тангенс угла диэлектрических потерь композиции при введении 10 % оксида титана составляет 0,012. Данная величина коррелирует с радиопрозрачностью рассматриваемого материала. Как и следовало ожидать, диэлектрические характеристики композиции при увеличении содержания оксида титана ухудшаются, вследствие возрастания электрических потерь, так как диоксид титана характеризуется полупроводящими свойствами.

В результате проведенных нами исследований можно сделать следующий вывод, что в качестве модификатора при изготовлении диэлектрических материалов, работающих в условиях сверхвысоких частот возможно использование диоксида титана.

Автор выражает благодарность своему руководителю профессору Чухланову Владимиру Юрьевичу.

Список литературы

[1] Лушейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. Москва «Химия», 1988, 157 с.

Сублимационная печать по тканям различной природы

Зеленкова Т.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
E-mail: ovk-56@mail.ru

Основным недостатком сублимационной печати является то, что красители закрепляются только на синтетическом материале. Ткань должна иметь в своем составе не менее 65% синтетического (преимущественно полиэфирного) волокна. Это связано с тем, что сублимационные красители являются дисперсными красителями и наибольшим сродством они обладают к синтетическим волокнам.

Цель работы – оценка возможности и целесообразности подготовки текстильных материалов из природных волокон к восприятию сублимационных красителей с целью их колорирования по способу прямой цифровой или переводной печати.

Поставленную задачу можно решить при правильном подходе к выбору полимеров, модифицирующих текстильный материал. В связи с этим проведена сравнительная оценка эффективности использования отечественных и импортных плёнкообразующих препаратов различной химической природы для

целенаправленной модификации текстильных материалов под термопереводную или струйную принт печать.

Выбраны оптимальные условия и параметры (температура и время процесса, концентрации полимеров) проведения процесса модифицирующей обработки, термопереноса. Максимальные значения интенсивности окраски достигаются при импрегнировании ткани акриловым препаратом на основе винилацетата с концентрацией 150-200 г/л.

Изучена проблема неполноты переноса дисперсного красителя с бумаги на текстильный материал. Показано, что она может быть решена путем предварительной обработки материала акриловым полимером различными методами его нанесения, при этом самым эффективным методом является импрегнирование.

При подготовке хлопкосодержащих тканей под струйную печать методом предварительной модификации ткани полимерами показано, что при использовании некоторых полиуретанов и акриловых полимеров цветопередача повышается практически в 2-3 раза в сравнении с не модифицированной тканью.

Работа выполнена под руководством доцента кафедры ХТВМ, к.т.н. Козловой Ольги Витальевны.

Разработка водостойких клеев на основе поливинилацетатной дисперсии

Кабина М.А., Захарычев Е.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: maria.kabina@gmail.com

Одним из наиболее крупнотоннажных материалов для производства клеев является поливинилацетатная дисперсия (ПВАД). Востребованность клеев на основе ПВАД обусловлена прежде всего их низкой ценой. Главным недостатков таких клеев является их низкая водостойкость. Наиболее распространённой классификацией клеев по водостойкости является их деление на классы Д1, Д2, Д3 и Д4 согласно европейскому стандарту EN 204.

На сегодняшний день отечественные производители клеев на основе ПВАД предлагают клеи, изготовленные из отечественного сырья, классов Д1, Д2 и Д3, в том время как клеи самого высокого класса водостойкости Д4 изготавливаются с использованием импортных компонентов, что негативно сказывается на их стоимости особенно в текущей экономической ситуации. Кроме того, на рынке представлен достаточно большой ассортимент импортных марок клеев, качество которых зачастую выше отечественных. Однако по тем же экономическим причинам потребители этих клеев вынуждены искать более дешевые альтернативные продукты отечественного производства, в связи с чем на рынке возрастает потребность в

высококачественных водостойких клеях на основе ПВАД. В связи с этим актуальной задачей является разработка клеевых рецептур на основе ПВАД с повышенными показателями водостойкости.

Целью данной работы было создание одноупаковочного клея на основе ПВАД с классом водостойкости Д4.

В ходе исследований было выявлено, что крайне негативно на водостойкость клеев на основе ПВАД сказывается использование пластификатора дибутилфталата, применяемого во всех классических рецептурах таких клеев. Как показали результаты исследований замена дибутилфталата на так называемые коалесценты (применяемые в рецептурах водно-дисперсионных красок), например, бутилдигликольацетат, сразу повышает класс водостойкости клея с Д2 до Д3.

Также было исследовано большое количество добавок в клеи на основе ПВАД. Испытывались как добавки, использование которых описывается в литературе, так и вещества, применяемые в составе клеев на основе ПВАД впервые. Наибольшую эффективность в качестве добавок для повышения водостойкости клеев показали соли амфотерных металлов в разных сочетаниях.

В результате проведенного исследования были разработаны рецептуры одноупаковочных клеев на основе ПВАД с классами водостойкости Д3 и Д4. В качестве добавок клеи содержат компоненты только отечественного производства. Разработанные клеи планируется использовать при производстве клееного бруса, деревянных оконных рам и в процессе сращивания древесины.

Получение и люминесценция α-$KMgPO_4$:Er/Yb

Канунов А.Е., Шушунов А.Н.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: a.kanunov@mail.ru

Проблемам, связанным с визуализацией и мониторингом патологических процессов в тканях и на клеточном уровне (биоимиджинг), уделяется большое внимание. Продолжаются исследования, связанные с разработкой новых диагностических систем и биосенсорных материалов, в том числе Er- и Yb-содержащих неорганических люминофоров-преобразователей безопасного ИК излучения в видимый свет. С увеличением разнообразия композитов встает вопрос о минимизации стоимости материала и «упрощении» его состава с сохранением биобезопасности и эффективности люминесценции. В этом отношении внимания заслуживают фосфаты – представители семейства $A^{I}B^{II}PO_4$ (A^{I} и B^{II} – элементы в степенях окисления +1 и +2, соответственно).

Настоящая работа посвящена получению фосфатов $KMgPO_4$, содержащих Er^{3+} и Yb^{3+} в соотношениях 1:1, 1:4, 1:10, исследованию фазообразования и

люминесцентных свойств. Фосфаты получали осаждением водных растворов солей металлов, фосфорной кислоты и исследовали методами рентгенофазового анализа (рентгеновский дифрактометр Shimadzu LabX XRD-6000) и фотолюминесцентной спектроскопии (КСВУ–23, $\lambda_{возб.}$ = 977 нм).

Согласно данным РФА монофазные продукты получены при T=700°C. Индицирование рентгенограмм проводили с использованием в качестве аналога α-$KMgPO_4$ (монокл. синг., пр. гр. $P2_1/c$). Данные РФА свидетельствовали о кристаллографическом подобии изучаемых фосфатов. Методом наименьших квадратов рассчитали параметры элементарных ячеек (таблица 1). С увеличением содержания лантаноидов в образцах наблюдали монотонное увеличение всех параметров.

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек фосфатов α-$KMgPO_4$:Er/Yb.

Фосфат	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	*β*, °	*V*, Å^3
$KMgPO_4$	8.559(5)	5.081(2)	18.88(1)	91.5(3)	820.7(1.5)
$K_{0.94}Er_{0.01}Yb_{0.01}MgPO_4$	8.562(8)	5.085(6)	18.90(6)	91.5(1)	822.6(8)
$K_{0.85}Er_{0.01}Yb_{0.04}MgPO_4$	8.564(5)	5.092(7)	19.00(1)	91.6(1)	828.2(8)
$K_{0.67}Er_{0.01}Yb_{0.1}MgPO_4$	8.570(5)	5.098(3)	19.59(5)	91.6(1)	855.6(1.5)

Спектры люминесценции фосфатов характеризовались двумя областями эмиссии: в видимой и ближней инфракрасной (БИК) при возбуждении от ИК-источника $\lambda_{возб.}$ = 977 нм. Наблюдаемая люминесценция в видимом диапазоне обусловлена переходами эрбия $^2H_{11/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ (λ ~ 525 нм), $^2S_{3/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ (λ ~ 550 нм), $^4F_{9/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ (λ ~ 650 нм). На спектрах в БИК диапазоне присутствовала характерная для Er^{3+} полоса люминесценции около 1540 нм, соответствующая переходу $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$. С увеличением содержания Er и Yb наблюдали рост интенсивности эмиссии в этом диапазоне. Установлено, что наибольшей интенсивностью характеризовался образец $K_{0.67}Er_{0.01}Yb_{0.1}MgPO_4$ (*c(Er)*:*c(Yb)* = 1:10). Полученные данные могут представлять интерес при поиске новых люминофоров для биоимиджинга.

Регулирование электрических свойств композиций на основе полидиметилсилоксана введением оксида галлия Ga_2O_3

Киреева Ю.Г.
Владимирский государственный университет имени А. Г. и Н. Г. Столетовых, Владимир
E-mail: yulia.kireeva.96@mail.ru

Интерес к полиорганосилоксанам связан с их устойчивостью к неблагоприятным факторам: УФ-излучению, термическому воздействию, устойчивости к действию микроорганизмов [1, 2]. Для повышения эксплуатационных свойств полисилоксановые полимеры подвергают модификации. Одним из распространенных направлений модификации

является введение наполнителей. В настоящее время хорошо изучены механизмы модификации полиорганосилоксановых полимеров оксидами металлов, многие из которых обладают полупроводниковыми свойствами.

Одним из наиболее интересных представителей такого рода материалов является оксид галлия Ga_2O_3 [3].

В качестве связующего использовался низкомолекулярный диметилсилоксановый каучук СКТН-1 с концевыми гидроксильными группами. В качестве отвердителя использовался катализатор К-18 (смесь диэтилдикаприлата олова и тетраэтоксисилана). В качестве наполнителя использовался оксид галлия (III) марки “осч”.

Результаты исследований образцов волноводным методом на частоте 9,8 ГГц показали, что диэлектрическая проницаемость в значительной степени зависит от содержания наполнителя.

При содержании оксида галлия выше десяти процентов наблюдаются несколько большие значения коэффициента диэлектрической проницаемости ($\varepsilon = 4,2$), что соответствует расчетным значениям, полученным в соответствии с формулой Лихтенеккера.

Диэлектрические характеристики в значительной степени ухудшаются при содержании наполнителя свыше 20% (об.). При этих значениях резко возрастает тангенс угла диэлектрических потерь.

Результаты работы могут найти прикладное применение в различных отраслях народного хозяйства: в радиоэлектронике, в медицинской технике для частичного снижения фона электромагнитного излучения и т. д.

Список литературы

[1] Anthony J., O'Lenick Jr. // Silicone Polymers: New Possibilities in Nanotechnology. American Chemical Society. Symposium Series, 2007. V. 96. P. 165.

[2] Kopylov V.M., Ivanova V.L., Kovyazin V.A., Zheneva M.V., Savitskii A.M., Sokol'skaya I.B., Raigorodskii I.M., Kireev V.V. // Polymer Science, Ser. B. 2010. V. 52. № 5-6. P. 277.

[3] Chukhlanov V.Yu., Tereshina E.N. // Polymer Science, Ser. C. 2007. V. 49. № 3. P. 288.

Структура и функциональные особенности “Thermophysical database”

Комшина М.Е., Князев А.В., Жидков А.В.

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

Эффективность применения новых веществ и материалов при решении многих актуальных проблем современности в значительной степени определяется надежностью, полнотой и согласованностью теплофизических данных. Огромное количество имеющихся экспериментальных данных по теплофизическим свойствам веществ и возрастающий поток новых данных

делает необходимым создание компьютерных баз, быстро трансформирующихся в новой информации.

“Thermophysical database” включает в себя три наиболее важные величины для решения большинства задач в науке, технике, атомной промышленности, строительстве и медицине - коэффициенты теплового расширения, теплоемкость и коэффициенты теплопроводности.

Рассмотрим некоторые возможности БД. Поиск может быть либо по элементному составу, выбирая нужные атомы и их число, используя интегрированную в программу периодическую систему химических элементов, или по тепловым параметрам, таким как коэффициенты линейного и объемного расширения, полученные из кристаллографических или дилатометрических данных, теплоемкости, а также коэффициента теплопроводности. Данные хранятся в виде температурных зависимостей, позволяющей узнавать значение каждого параметра при определенной температуре или в температурном интервале с заданным шагом. Кроме того, база данных содержит ссылки на оригинальную литературу, из которой была взята информация.

Для более наглядного представления данных, написан визуализатор для построения трехмерных фигур теплового расширения, их сечений и анимации, демонстрирующей динамику изменений при градиенте температур, а также графики температурных зависимостей теплоемкости и теплопроводности. Это позволяет быстро проанализировать изменение термических свойств и выбрать оптимальный материал.

Функция прогнозирования была разработана для теплового расширения и теплоемкости. Прогнозирование теплового расширения выполняется путем суммирования вкладов структурных единиц с известными коэффициентами. Прогнозирование теплоемкости основано на теории Дебая и Эйнштейна.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (проект №8667ГУ2/2015).

Коллоидно-химические основы получения алюмооксидной керамики

Конкина А.В., Волкова А.В.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
E-mail: anna.volkova@spbu.ru

Современное развитие науки и техники неразрывно связано с созданием и изучением высокофункциональных оксидных материалов. Среди них конструкционная и оптическая алюмооксидная керамика отличается высокой коррозионной стойкостью, твердостью, устойчивостью к окислению, термостойкостью, а также относительно низкой стоимостью.

На основе коммерческого нанопорошка γ-Al_2O_3 (Alu C, Degussa) был синтезирован ряд гелей и ксерогелей с применением принципов золь-гель технологии, которая позволяет получать плотные и достаточно прочные компакты с оптимальными параметрами, такими как цельность, плотность, пористость, распределение пор по размерам. В перспективе полученные формованные ксерогели могут быть использованы для получения поликристаллической керамики методом вакуумного спекания.

Для изучения особенностей формирования структуры материала на стадии гелирования и получения однородных гелей при золь-гель синтезе был использован коллоидно-химический подход. Согласно ему были исследованы электроповерхностные свойства частиц оксида алюминия [1] и агрегативная устойчивость гидрозоля Al_2O_3 методом измерения седиментационных объемов при различных значениях pH, регулируемых с помощью добавления к исходному золю растворов гидроксида аммония, азотной, борной и лимонной кислот. Показано, что бесструктурная седиментация наблюдается в случае добавления к золю водных растворов азотной и борной кислот (pH ~ 2 - 5), структурная - в случае растворов гидроксида аммония (pH ~ 9 - 11) и лимонной кислоты (pH ~ 2.5 - 3).

Принимая во внимание информацию о коллоидно-химическом поведении гидрозоля γ-Al_2O_3, из полученных золь-гель методом гелей, вследствие их постадийной термической обработки в интервале температур до 900 ^{0}C, был получен ряд прочных цельных ксерогелей.

Спекание формованных ксерогелей при 1250 ^{0}C в течение 2 часов позволило получить материалы с величинами кажущейся плотности 1.3 - 1.8 г/см^3 и пористости 56 – 68 %. При этом было исследовано влияние спекающих и стабилизирующих оксидных добавок и pH гелирующей композиции на характеристики получаемых материалов.

Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ 0.37.179.2014 и с использованием оборудования Ресурсного Центра СПбГУ «Инновационные технологии композитных наноматериалов», Междисциплинарного Ресурсного Центра по направлению «Нанотехнологии».

Список литературы

[1] Volkova A.V., Ermakova L.E., Golikova E.V., Bogdanova N.F. // Colloid Journal. 2013. V. 75. P. 49 – 58.

Перспективы использования золь-гель метода для получения функциональных материалов на основе нанопорошка алюмомагниевой шпинели

Кошевая Е.Д., Волкова А.В.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
E-mail: st017505@student.spbu.ru

Керамика на основе алюмомагниевой шпинели (АМШ) обладает выдающимся набором ценных физико-химических свойств (высокая температура плавления, отличные механические характеристики, химическая устойчивость и др.), возможно получение прозрачной поликристаллической АМШ керамики. В связи с этим АМШ керамика широко применяется в качестве огнеупорных, космических и мембранных материалов, брони.

Традиционно создание высокопрочных, в том числе и прозрачных, керамических материалов осуществляется под давлением и сопряжено с использованием сложного оборудования, вследствие чего процесс производства оказывается весьма дорогостоящим. В связи с этим в последнее время все большую популярность приобретают коллоидно-химические методы, как менее энергозатратные и открывающие возможности получения изделий сложной формы. В данной работе использовали современный низкотемпературный золь-гель метод для получения плотных высокооднородных пористых компактов с узким распределением пор по размерам на основе нанопорошка шпинели, используемых в дальнейшем в качестве заготовок для изготовления керамики методом спекания. При этом учитывали, что свойства синтезируемых компактов в значительной степени зависят от состава гелирующей композиции (pH, наличие спекающих и стабилизирующих оксидных добавок). Показано, что в перспективе полученные компакты могут быть использованы для изготовления плотной конструкционной или пористой керамики, керамики оптического качества, пористых керамических частиц, применяемых в качестве сорбентов и носителей катализаторов.

Для выбора оптимальных значений pH гелирующей композиции в работе были исследованы коллоидно-химические характеристики частиц порошка алюмомагниевой шпинели, устойчивость и коагуляция гидрозолей АМШ в широком диапазоне pH с использованием различных органических и неорганических электролитов, применяемых при синтезе. С использованием принципов золь-гель технологий был получен ряд цельных формованных ксерогелей, исследовано влияние состава гелирующей композиции и условий термической обработки компактов на физические и структурные свойства получаемых материалов.

Исследования проведены с использованием оборудования Ресурсных Центров СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», Междисциплинарного Ресурсного Центра по направлению «Нанотехнологии». Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ 0.37.179.2014.

Получение ферромагнитной жидкости

Кудайберген Г.К., Жакина А.Х., Аккулова З.Г., Амирханова А.К.
Институт органического синтеза и углехимии
Республики Казахстан, Караганда
E-mail: gulshahar90@mail.ru

Магнитные жидкости (МЖ), синтезированные больше полувека назад, до сих пор представляют интерес для исследователей, как в научной, так и в прикладной сфере. В настоящее время, магнитным наноматериалам уделяется повышенное внимание, связанное с наличием уникальных магнитных и сочетанию необычных физических свойств наночастиц, позволяющих эффективно использовать их в составе магнитоактивных сорбентов в технологиях очистки воды. Благодаря сочетанию таких свойств как текучесть и магнитовосприимчивость, ученые смогли создать магнитожидкостные устройства и технологии с уникальными характеристиками.

Для получения магнитных жидкостей существует множество методов и им посвящено огромное количество обзоров и монографий. Если речь идет о простоте метода, соосаждение считается предпочтительным и распространенным методом. В данном методе растворитель является безопасным с экологической точки зрения (вода), выход в реакции высок и температура проведения реакции ниже. Нами, в лабораторных условиях, методом соосаждения получена магнитная жидкость и охарактеризована ее состав и структура.

В настоящее время одним из наиболее перспективных подходов к синтезу магнитных жидкостей в высоко- и нанодисперсном состоянии является сонохимический метод, основанный на получении нанопорошков простых и сложных веществ с заданными свойствами, с использованием ультразвукового облучения (УЗО) без применения специальных органических реагентов – поверхностно-активных веществ. Сонохимический метод широко используется для создания новых материалов с необычными свойствами.

Нами получена магнитная жидкость путем осаждения из раствора сульфата железа (II) под действием ультразвука. В качестве источника ультразвука использована ультразвуковая установка ИЛ 100-6/2 с рабочей частотой 22 кГц, максимальной мощностью 1200 Вт. В качестве осадителя использован гидроксид аммония. В ходе исследования изучено влияние времени облучения раствора и концентрации осадителя на процесс получения стабильной магнитной жидкости. Сравнительный рентгенофазовый анализ МЖ, полученной как сонохимическим методом (УЗО=75 мин., $C(NH_4OH)$=7,5М), так и методом соосаждения, показал идентичные пики, проиндексированные в области межплоскостного расстояния и соответствующие значениям:d=1,48Å, d=1,61Å, d=1,71Å, d=2,10Å,d=2,53Å, d=2,97Å и d=4,50Å.

Таким образом, сонохимический метод получения МЖ является конкурентоспособной альтернативой другим трудоемких методам для создания новых материалов с необычными свойствами.

Гетерогенные катализаторы процессов превращения меркаптанов в дисульфиды

Кузьмин И.А., Черепова Ю.А., Вашурин А.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
E-mai: wonderful_37@list.rul

Окисление легких меркаптанов в мягких условиях позволяет получать практически важные дисульфиды, например при окислении N,N-карбомодитиолата натрия образуется тиурам Е, который в дальнейшем используется при вулканизации каучуков и производстве препаратов для детоксикации. Повышение селективности реакции и качества конечного продукта возможно при применении металлокомплексных катализаторов в данном процессе. Использование в качестве катализаторов комплексов сульфопроизводных фталоцианина с d-металлами позволяет проводить окисление меркаптанов кислородом воздуха в слабощелочных средах. Однако, недостатком таких соединений является склонность к агрегации в растворах и технологическая сложность последующего выделения и регенерации катализатора. Одним из наиболее эффективных решений этих проблем является гетерогенизация металлофталоцианинов на поверхности полимерных материалов.

В настоящей работе получена серия гибридных материалов путем гетерогенизации ряда сульфопроизвоных фталоцианина кобальта на поверхности полимеров органической и неорганической природы. Проведены кинетические исследования процессов окисления 2-меркаптоэтанола и N,N-карбомодитиолата натрия в водно-щелочных средах.

При нанесении макроцикла на поверхность органической полимерной матрицы важным является создание на поверхности инертного материала функциональных групп, за счёт которых будет проходить связывание полимер – макроцикл. При активации органического твердофазного носителя в плазмохимическом разряде происходит разрыхление его структуры и появление поляризованных групп на поверхности. Варьируя время активации образца, получали полимер с различной степенью разрыхления поверхности. На основании спектральных данных (ИК, ЭСП) нами определено, что после многократного промывания полученных образцов на его поверхности иммобилизуется 65 - 70% катализатора.

Исследование кинетики окисления в присутствии гетерогенных катализаторов показало, что образцы, активированные тлеющим разрядом, в 3 раза более эффективны по сравнению с образцами, активированными в торцевом разряде, что обусловлено большей степенью разрыхления поверхности катализатора.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Министерства образования и науки РФ (проект 2293).

Зависимость показателя электропроводности полианилина на пористых полимерных основах от условий синтеза

Кузякин Н.О., Мюнц А.А., Гунько Ю.Л.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е.Алексеева.

Полианилин (ПАНИ) – один из представителей класса электропроводящих полимеров. ПАНИ имеет электронную проводимость в диапазоне от 10^{-10} до 10^{1} См·см$^{-1}$. Полимер не токсичен, устойчив в агрессивных химических средах, имеет высокую температурную стабильность и низкую себестоимость.

Нанесение ПАНИ как электропроводящего подслоя на пористые полимерные основы может быть использовано, например, при производстве химических источников тока. На синтез ПАНИ оказывает влияние множество факторов, таких как: температур, pH среды, вид окислителя, однако самым важным фактором является соотношение окислителя к мономеру (анилину). Для металлизации пористой основы необходимо обеспечить высокие показатели электропроводности ПАНИ. Для обеспечения этого параметра были рассмотрены различные концентрации анилина и различные соотношения анилина к окислителю (стехиометрическое соотношение An/Ox по реакции полимеризации должно составлять 1:3). Протонирование мономера осуществлялось соляной кислотой до pH≤2,5 (таблица 1).

Таблица 1. Электропроводность (См·см$^{-1}$) ПАНИ
в зависимости от концентрации анилина и соотношения An/Ox.

An / An/Ox	4 г/л	12 г/л	20 г/л
1:2	0,006	0,049	0,083
1:3	0,005	0,033	0,074
1:4	0,013	0,083	0,167
1:5	0,067	0,056	0,103
1:10	0,000	0,000	0,000

При большом избытке окислителя (1:10) получилась не электропроводящая форма ПАНИ. При недостатке окислителя образовывалось недостаточно цепей электропроводящего полимера для достижения достаточной электропроводности. Оптимальным соотношение An/Ox является 1:4. В дальнейшем полученные образцы были подвергнуты гальваническому меднению. При длительной металлизации образцы прокрылись на всю глубину пористой полимерной основы.

Оптимизация состава фоторезиста при помощи теории параметра растворимости

Лысич Д.В.[1,2], Зеленцов С.В.[1]
[1] *Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород*
[2] *Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева, Нижний Новгород*
E-mail: ldv892551@mail.ru

Для предсказания растворимости полимера в различных органических растворителях, а также предварительной оценки совместимости полимеров друг с другом или с пластификаторами, часто используют параметр растворимости δ. Квадрат его представляет собой плотность энергии когезии объекта.

$$\delta^2 = \frac{\Delta E}{N_A \cdot \Delta V} \quad (1)$$

Здесь ΔE - энергия когезии молекул, отнесенная к кинетической единице с мольным объемом ΔV. Согласно концепции аддитивности структурных вкладов в энергию когезии и объема имеют место следующие соотношения

$$\Delta V = \sum_i \Delta V_i, \quad (2)$$

$$\Delta E = \sum_i \Delta E_i. \quad (3)$$

Здесь ΔE_i и ΔV_i - вклад каждого структурного элемента объекта в энергию когезии и объем, соответственно.

По методу Аскадского А.А. рассчитаны параметры растворимости 15 растворителей и их смесей. Расчетные значения близки по значению к данным эксперимента, причем суммарная ошибка метода равна 5.7 ±1.3 %.

Используя эти параметры, были рассчитаны параметры растворимости фенолформальдегидной смолы ($\delta = 24{,}921$ [мДж·м$^{-3}$]), крезолформальдегидной смолы ($\delta = 23{,}869$ [мДж·м$^{-3}$]), *орто*-нафтохинондиазида ($\delta = 25{,}065$ [мДж·м$^{-3}$]), неэкспонированного фоторезиста марки ФП-383 ($\delta = 24{,}39$ [мДж·м$^{-3}$]). Показано, что для успешного осуществления «взрывной» фотолитографии (ВФ) нужно, чтобы растворитель полностью растворил фоторезист, поэтому $\delta_P = \delta_\Phi$ параметр растворимости растворителя должен быть равен параметру растворимости фоторезиста.

Исходя из полученных данных, были найдены составы смесей из растворителей для неэкспонированного фоторезиста марки ФП-383. Из 72 рассмотренных смесей только 33 смеси растворителей пригодны для успешного проведения ВФ. Наилучшими смесями растворителей являются те 14 смесей, в которые входят метанол и этанол.

Исследование гидродинамики смешения углеводородных потоков при производстве высокооктанового бензина

Майлин М.В.
Национальный исследовательский
Томский политехнический университет, Томск
E-mail: maylin_max@mail.ru

В настоящее время производство высокооктановых бензинов в мире достигает 1 млрд. тонн в год. Однако при компаундировании не учитываются гидродинамические свойства потоков, что, в конечном итоге, требует дополнительных энергозатрат на дополнительное перемешивание для полного распределения толуольного концентрата в бензине.

Для исследования гидродинамики использовался программный комплекс для моделирования трехмерных течений жидкости и газа *FlowVision*. В ходе работы были получены следующие результаты:

1. С помощью программного комплекса *Abaqus* создана модель финального трубопровода для перемешивания 9 потоков бензина.
2. Из данных хроматографического анализа получены покомпонентные составы углеводородных потоков. Для каждого из 110 компонентов были найдены следующие физико-химические свойства: молекулярная масса, плотность, вязкость и удельная теплоемкость. Все компоненты были агрегированы в 54 группы.
3. Получено графическое представление распределения концентрации толуола по сечению трубы. Из рис. 1 видно, что толуол распределен неравномерно, что подтверждает факт дополнительного перемешивания бензина в конечном резервуаре с помощью циркуляционных насосов.

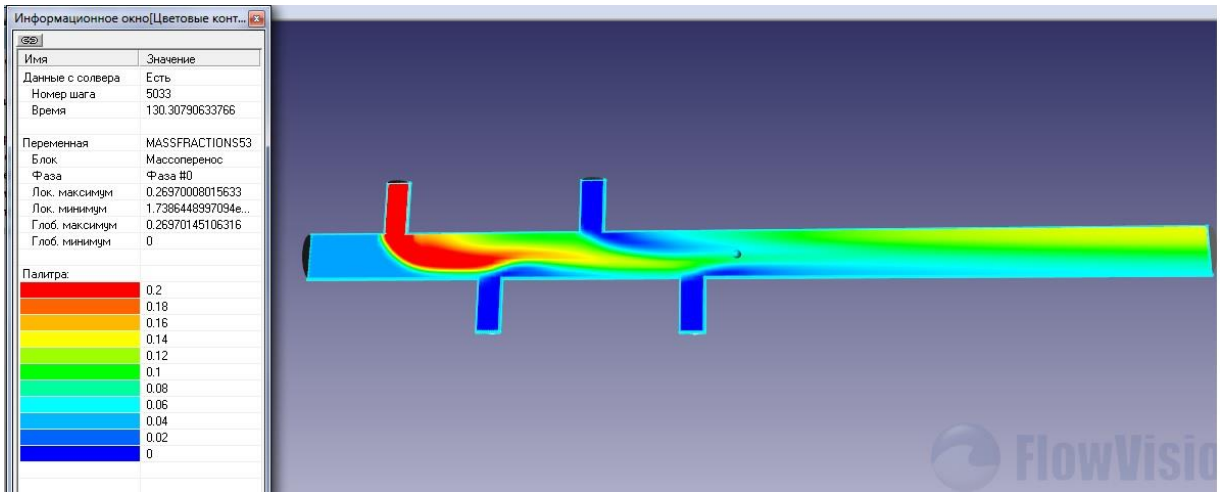


Рис.1. Распределение концентрации толуола по сечению трубы.

Для увеличения интенсификации перемешивания были созданы насадки разных типов, при использовании которых исключается необходимость применения циркуляционных насосов, что значительно снижает энергопотребление производства.

Возможности получения гибких, пластичных керамических материалов на основе минералоподобных структур силикатного и фосфатного характера. Моделирование, получение, изучение механических, физических и химических свойств

Михайлов Д.А.[1], Захарова А.А.[1], Орлова А.И.[1], Болдин М.С.[2], Белкин О.А.[2], Сахаров Н.С.[2], Шотин С.В.[2], Нохрин Н.В.[2], Чувильдеев В.Н.[2]
[1]*ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*
[2]*НИФТИ ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*
E-mail: dmitry.mikhailov@mail.ru

Керамические материалы повсеместно используются в быту, науке, технике, промышленности. Совокупность положительных свойств керамических изделий, вкупе с низкой себестоимостью и простотой производства обуславливает всестороннее применение, незаменимость керамик в условиях экстремальных физических и тепловых нагрузок, коррозионно-активных сред. При таких режимах эксплуатации выявляется самый важный недостаток таких материалов – отсутствие пластичности, гибкости, и, как следствие, хрупкость при внешних воздействиях.

В научном мире [1-2] и промышленности [3] интерес к проблеме создания гибких (пластичных) керамик крайне велик. Однако зачастую применяются композиционные материалы на основе органической полимерной подложки (обладают существенными ограничениями по эксплуатационным условиям), либо полифазные, гетерогенные керметы (керамо-металлические композиты).

В рамках данной работы исследуется вопрос кристаллохимического моделирования минералоподобных составов основы (имитирующих структуру минерала итаколумита [4]), получения порошков (золь-гель и твердофазный метод) и керамики (SPS-технология). Изучаются механические, физические и химические свойства соединений на основе силикатов и фосфатов оксидного и солевого характера.

Проведённые исследования показали, что варьирование состава материала основы с применением принципов изоморфизма позволяет воздействовать на микроструктуру получаемых керамик, физические и химические свойства.

Список литературы

[1] 1. B. R. Lawn, N. P. Padture, H. Cai, F. Guiberteau. Making Ceramics Ductile // Science. 1994. V. 263. P. 1114–1116.
[2] J. Pelleg. Mechanical properties of ceramics. Chapter 2: Ductile ceramics // Solid Mechanics and Its Applications. 2014. P. 765.
[3] Пат. WO/2014/150147 США. Flexible ceramic matrix composite seal / A.J. Lazur, Rolls-Royce Corp; опубл. 25.09.2014. Sealing Technology. 2015. V. 2015, I. 8. P. 14–15.
[4] I. Sato, Y. Ichikawa, J. Sakanoue et al. Flexible ceramics in the system KZr2(PO4)3–KAlSi2O6 prepared by mimicking the microstructure of itacolumite // J. Am. Ceram. Soc.. 2008. V. 91, I. 2. P. 607–610.

Некоторые аспекты исследования окислительной системы: три-*трет*-бутоксиванадил – пинанилгидропероксид

Мыльникова А.А[1]., Чуркина А.Н.[2], Гуленова М.В.[2]
[1]*ГБОУ «Лицей-интернат «Центр одаренных детей», Нижний Новгород*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*
E-mail: churkina_an@mail.ru

На кафедре органической химии ННГУ развивается направление, связанное с применением металлоорганических пероксидов и систем на основе алкоксидов металлов в сочетании с гидропероксидами для низкотемпературного окисления различных органических субстратов.

В качестве объекта изучения нами выбран три-*трет*-бутоксиванадил (**1**) и исследовано его взаимодействие с пинанилгидропероксидом (**2**) в неокисляемом растворителе – бензоле.

При взаимодействии компонентов данной системы предполагается промежуточное образование ванадийсодержащих пероксида и перокситриоксида. Распад последнего приводит к выделению кислорода и сопровождается одновременной генерацией алкоксильных и пероксильных радикалов.

Основным продуктом распада перокситриоксида является кислород. Суммарный выход кислорода в реакции (**1**) - (**2**) в соотношении (1:2) в бензоле достигает 75%, часть которого определена в синглетном состоянии. Это связано вероятно с тем, что свободные радикалы частично катализируют тушение синглетного кислорода до триплетного состояния.

Установлено, что изучаемая система является эффективным окислителем сульфидов алифатического ряда. Реакции окисления дибутилсульфида проводили в бензоле (20°C) при соотношении реагентов (**1**) – (**2**) – Bu_2S равном 1:2:1. Конверсия исходного сульфида составляет 97%. Дибутилсульфид практически количественно превращается в дибутилсульфон, минуя стадию образования дибутилсульфоксида. Полагаем, что окисление Bu_2S до сульфона происходит непосредственно ванадийсодержащим перокситриоксидом.

С разработкой индустриальных каталитических методов переработки нефтей, возникла необходимость удаления сернистых соединений из нефти и её углеводородных фракций, так как последние являются ядами и отравляют применяемые в нефтепереработке катализаторы. Мы полагаем, что предложенный нами метод одностадийного перевода сульфидов в сульфоны может служить методом очистки нефтяных фракций от сернистых соединений.

Противоизносные свойства серосодержащих продуктов модификации пипериленовой фракции

Нуриахметова З.Ф., Биглова Р.З.
Башкирский государственный университет, Уфа
E-mail: bn.yulya@mail.ru

Модернизация и совершенствование газонефтепромыслового оборудования требуют высококачественных смазочных материалов, в частности, противоизносных, противозадирных присадок для пластичных смазок, буровых промывочных жидкостей. Долговечность службы буровых установок достигается применением добавок к пластическим смазкам, промывочным жидкостям, что способствует повышению производительности их работы и сокращению расхода химических реагентов.

В этой связи изучены противоизносные и противозадирные свойства серосодержащих продуктов модификации пипериленовой фракции. Для характеристики обозначенных свойств серосодержащих соединений использовали следующие показатели: скорость изнашивания и коэффициент трения. Противоизносные свойства композиции на основе цилиндрового масла 52 в присутствии испытуемых веществ исследованы на машине трения «Экспресс». При ступенчатом повышении удельной нагрузки до достижения минимальной нагрузки до достижения минимальной нагрузки заедания, при которой наступает разрушение граничной смазочной пленки и интенсивность изнашивания стержня резко возрастает, были определены скорости изнашивания стержней в присутствии серосодержащего продукта модификации пипериленовой фракции и агента сравнения. В качестве последнего употребляли традиционно используемый в промышленности о,о'-ди(октилфенил)дитиофосфатцинка. При этом сопоставительный анализ показал снижение скорости изнашивания стержней при увеличении осевой нагрузки до 30% при применении в смазочной композиции серосодержащих продуктов модификации пипериленовой фракции, что позволяет рекомендовать их как эффективные добавки к смазочным материалам в буровой технологии.

Влияние продуктов осернения пипериленовой фракции на солюбилизирующее действие бис-олигоизобутенилсукцинимида

Нуриахметова З.Ф., Биглова Р.З.
Башкирский государственный университет, Уфа
E-mail: bn.yulya@mail.ru

Современный уровень производства смазочных материалов диктует необходимость создания новых добавок, способных защищать указанные объекты в условиях эксплуатации и хранения. Проблема усложняется тем, что различного вида воздействия требуют присутствия не одного, а нескольких соединений с отличающимся механизмом действия. При этом следует иметь

ввиду, что в многокомпонентной системе возможен как синергический, так и антагонистический эффект составляющих. В последнем случае имеет место неоправданно завышенный расход ингредиентов для достижения запланированного результата.

В связи со сказанным выше, цель данной работы – синтез на основе пипериленовой фракции (побочный продукт получения изопрена в производстве изопренового каучука) серосодержащих соединений с запланированным содержанием ковалентно связанной серы и изучение их в качестве присадок к смазочным маслам.

Сукцинимид (СИ) – моюще-диспергирующая добавка, являющаяся обязательным компонентом пакетных присадок, эффективность солюбилизирующего действия которой обусловлена образованием мицеллярных структур его молекулами. Для определения критической концентрации мицеллообразования СИ в присутствии синтезированных серосодержащих соединений использовали спектрофотометрический метод, фиксирующий изменение оптической плотности системы в зависимости от концентрации добавок. Способность солюбилизировать краситель родамин С в изо-октане проявили все продукты осернения пипериленовой фракции, отличающиеся содержанием в них серы. Причем, с увеличением массовой доли серы в добавке имеет место сужение интервала критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и резкий рост солюбилизирующей способности. Совместное использование серосодержащего соединения и СИ усиливает моющее-диспергирующее действие последнего. Например, при одинаковой концентрации серосодержащей добавки в сочетании с 0,5 или 1,0 мас.% СИ, ККМ соответствуют следующие области значений: $(0{,}35\text{-}8{,}69)\times10^{-3}$ и $(0{,}17\text{-}8{,}69)\times10^{-3}$ моль/л, соответственно. Таким образом, введение в смазочную композицию серосодержащих добавок позволяет снизить расход дорогостоящего СИ для обеспечения высоких эксплуатационных характеристик смазочных материалов на необходимом уровне.

Получение наночастиц серебра в растворе и на белковых волокнах

Одинцова Л.С., Малышева К.А., Антонова А.С., Носкова Ю.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
E-mail: milafck@gmail.com

Шерстяные текстильные волокна по комплексу своих свойств являются уникальными волоконами природного происхождения. Под влиянием биологических факторов (бактерий, грибков, образующих на ткани трудноудалимые пятна плесени и гнили) шерсть легко подвергается деструкции. Наибольший вклад в биодеструкцию вносят бактерии. В результате разрушения шерстяных волокон микроорганизмами изделие теряет потребительские свойства, утрачивает долговечность [1-4].

Цель работы состояла в придании шерстяным текстильным материалам антибактериальных свойств с помощью препаратов на основе наночастиц серебра.

Оценена возможность получения наночастиц серебра в водной среде химическим методом с помощью экологически безопасных восстановителей: аскорбиновой кислоты и глюкозы при использовании в качестве стабилизаторов гетерогенной системы синтетических полиэлектролитов. Установлено, что наиболее эффективно нитрат серебра восстанавливается глюкозой в присутствии растворителя – этилового спирта. Предложено несколько составов серебросодержащего препарата с различной концентрацией компонентов, которые рекомендованы для обработки шерстяных текстильных материалов.

Методом «дисков» определена антибактериальная активность серебросодержащих препаратов, нанесенных на шерстяной текстильный материал при использовании следующих культур: Escherichia coli, Staphylococcus aureus, Staphylococcus saprophyticus, Enterobacter sakazakii, полученных в баклаборатории областного тубдиспансера, г. Иваново.

Показано, что разработанные составы обладают повышенной антибактериальной активностью по отношению к Escherichia coli и Staphylococcus aureus.

Отработана выпускная форма серебросодержащего препарата и технология его применения.

Список литературы

[1]Brian J.Mc Carthy. Biodeterioration in wool textile processing // International Dyer,1980. – n.164, p.59–62.

[2]Brian J.Mc Carthy, Phil H.Greavest. Mildew – causes,detection methods and prevention // Wool sci.Rev., 1988, n.65.– p.27–48.

[3]Evans Elaine, Braian Mc. Carthy. Biodeterioration of natural fibers // J. Soc. Dyers Colour., 114 (4), 1998. – p.114–116.

[4] Пехтаева Е.Л.,Неверов А.Н., Заиков Г.Е., Стоянов О.В. Воздействие микроорганизмов на шерстяные волокна // Вестник Казанского технологического университета. 8 (15), 2012. - с.147-157.

Структурные и физико-химические особенности мембран на основе поливинилового спирта, модифицированного фуллеренолом

Пенькова А.В., Савон Н.А., Дмитренко М.Е., Плиско Т.В., Ермаков С.С.
Санкт-Петербургский Государственный университет, Санкт-Петербург
E-mail: a.penkova@spbu.ru

В настоящее время большой интерес вызывает получение и изучение полимерных мембран со смешанной матрицей, что обусловлено улучшенными физико-химическими характеристиками полимеров, включающих неорганический модификатор.

Целью данной работы являлось получение и изучение мембран со смешанной матрицей на основе поливинилового спирта, модифицированного гидроксифуллереном. Выбор гидроксифуллерена был обусловлен тем, что фуллерен при включении в полимерные матрицы сохраняет свою уникальную π-электронную структуру, а наличие гидроксильных групп позволяет использовать фуллерен не только как модификатор, но и как сшиватель цепей поливинилового спирта.

В данной работе были изучены гидродинамические свойства полимерных композитных растворов. Структурные особенности гибридных материалов были изучены методами ИК-спектроскопии, ЯМР, малоуглового рентгеновского рассеяния, методом сканирующей атомной силовой микроскопии, а также измерением контактных углов. Транспортные свойства композитных материалов были изучены в процессе дегидратации спиртовых смесей. Было показано, что введение углеродных модификаторов существенно изменяет поверхностную и внутреннюю морфологию мембран, а также приводит к улучшению транспортных характеристик.

Работа проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований проект № 15-58-04034 бел_мол_а. Экспериментальная работа была проведена в ресурсных центрах Санкт-Петербургского государственного университета: Междисциплинарном ресурсном центре по направлению «Нанотехнологии», РЦ Методы анализа состава вещества, РЦ Физические методы исследования поверхности, РЦ Геомодель.

Селективность действия поверхностно активных веществ в дисперсиях алюмосиликатов

Попкова Ю.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
E-mail: july.popkova@yandex.ru

На кафедре ХТВМ ИГХТУ ведутся исследования по применению природных глинистых минералов в текстильном отделочном производстве. Алюмосиликаты экологически безопасны, экономически выгодны. Эффективность их использования в технологии отделки текстильных материалов зависит от пористой структуры, удельной поверхности, дисперсности, а также от седиментационной устойчивости дисперсий.

Объектами исследования служили природные глинистые минералы, различающиеся гранулометрическим составом и строением. В первую очередь была проведена оценка способности минералов к самодиспергированию. В зависимости от скорости оседания дисперсий глины были распределены по группам: быстро оседающие (Бентонит, Часов-Ярская); медленно оседающие

(Коноховская, Малоступкинская, Лежневская); не оседающие в течение 7 дней (Веселовская, Волкушинская и Никифоровская).

Одним из способов регулирования седиментационной устойчивости алюмосиликатов, может стать введение поверхностно-активных веществ (ПАВ). В текстильно отделочном производстве они используются в качестве диспергаторов, препятствующих процессу агрегации нерастворимых красителей, эмульгаторов для повышения устойчивости отделочных композиций, выравнивателей для равномерного окрашивания.

В работе были использованы ПАВ различной ионной активности: катионактивный (Катамин АБ), анионактивный (Диспергатор №3) и неионогенные препараты (Неонол 9/10 АФ, Феноксол 9/10 БВ).

В ходе наблюдений, выявили общую тенденцию - у всех алюмосиликатов в присутствии катионактивного препарата седиментация заметно ускоряется. Действие анионактивных и неионогенных препаратов на разные минералы отличается: анионактивный препарат удерживает быстрооседающие глины, но на медленно оседающие не оказывают влияние; неионогенные препараты действуют строго наоборот.

Таким образом, можно констатировать, что действие ПАВ на порошки минералов является селективным и позволяет регулировать поведение их в водной среде.

Руководители: Л.В.Шарнина, Е.Л. Владимирцева.

Исследование влияния ПАВ на размеры частиц эмульсий

Прохорова А.А., Авакова Е.О., Кузьменко В.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
E-mail: odolga@yandex.ru

В периоды эпидемий клещевого энцефалита особую актуальность приобретает одежда с репеллентной отделкой в качестве профилактического средства [1].

В настоящее время для придания текстильным материалам репеллентных свойств используют импортные препараты на основе перметрина. При обработке текстильного материала перметрином, достигается эффект пролонгированного действия, однако, насекомое, прежде чем погибнуть, успевает укусить человека. При использовании в качестве репеллента альфоциперметрина, насекомое погибает, не успевая нанести вред человеку.

Цель данного исследования состояла в разработке отечественного акарицидного препарата на основе альфациперметрина.

Альфациперметрин не растворим в воде, что предопределило выбор нетоксичного масляного растворителя, а также выбор эффективного эмульгатора для получения наноэмульсии, содержащей в своем составе

репеллент. В качестве растворителя были использованы: эфирные масла, а также подсолнечное масло и оксиэтилированное подсолнечное масло. В качестве эмульгаторов опробованы неионогенные оксиэтилированные алкилфенолы и анионоактивные ПАВ (эмполы, карбоксипав). Размеры частиц эмульсии определены при помощи высокоэффективного двухуглового анализатора размеров частиц и молекул ZetasizerNano ZS (ИХР РАН, г. Иваново), методом динамического рассеяния света по технологии NIBS (неинвазивного обратного рассеяния).

Показано, что эмульсия, содержащая в своем составе оксиэтилированный алкилфенол – неонол АФ 9/10, обладает наименьшим размером частиц. Подобрана композиция ПАВ, обеспечивающая максимальную стабильность эмульсии при оптимальных размерах ее частиц. Исследованы эмульсии, содержащие в своем составе растворенный в масляном субстрате репеллент, смесь эмульгаторов, катионный полиэлектролит. Установлено, что в присутствие полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПДАДМАХ), размеры частиц минимизированы, в связи с тем, что ПДАДМАХ являясь стабилизатором, не дает агрегировать частицам микроэмульсии.

Список литературы

[1] Разуваев А.В. Биоцидная отделка текстильных материалов// Рынок легкой промышленности-2009.- № 64.-с.22-25

Руководитель: д.т.н., проф. Одинцова О.И.

Получение канцерогенно-безопасных масел-пластификаторов методом селективной очистки побочных продуктов нефтепереработки

Радбиль В.А.[1], Венкова С.И.[1], Новоселов А.С.
[3]*МАОУ лицей №38, Нижний Новгород*
[2]*Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*
E-mail: a.novoselov@orgkhim.com

Окружающие нас автомобили являются источниками канцерогенной опасности, и не только из-за выхлопных газов, но и из-за износа протектора шин. Так ежегодно каждый автомобиль по данной причине вносит в окружающую среду около 200 г нефтепродуктов, в которых содержатся чрезвычайно опасные полициклические ароматические углеводороды (ПАУ).

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) представляют собой вещества, образующиеся естественным путем при любом сгорании соединений, содержащих углерод, при низких температурах в неконтролируемых условиях [1]. Миграция ПАУ в окружающую среду облегчается под воздействием повышенных температур, возникающих в материалах шины при эксплуатации, а также в результате износа протектора шин [2]. Поэтому необходимо

контролировать или даже ограничивать процессы, при которых возможен выброс ПАУ в окружающую среду. Одним из таких процессов является использование масел-наполнителей при производстве шин для легковых автомобилей, грузовых транспортных средств, мотоциклов, гоночных автомобилей и летательных аппаратов.

В Российской Федерации единственным производителем канцерогенно безопасных масел, выпускаемых под брендом NORMAN является Биохимический холдинг «Оргхим». Такие масла производят с использованием процессов селективной очистки (очистки избирательными растворителями): при помощи селективного растворителя происходит извлечение канцерогенных ПАУ из масел, а неканцерогенные ароматические углеводороды практически полностью остаются и обеспечивают высочайшие технологические свойства масел и эксплуатационные характеристики шин на их основе. Немаловажным достоинством масел является то, что они улучшают характеристики конечного продукта – шины, обеспечивая не только хорошее сцепление шин с мокрым асфальтом, но и их значительную топливную экономичность автомобилей.

Список литературы

[1] Knafla A, Phillipps KA, Brecher RW, Petrovic S, Richardson M. Development of a dermal cancer slope factor for benzo[a]pyrene // Regul Toxicol Pharmacol. 2006 Jul; 45(2):159-68.

[2] U.S. EPA. Guidelines for Carcinogen Risk Assessment (2005). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/630/P-03/001F, 2005.

Получение ультрасветлых эфиров канифоли

Савина Е.И.[1], Колчкова Е.С.[2], Венкова С.И.[1]

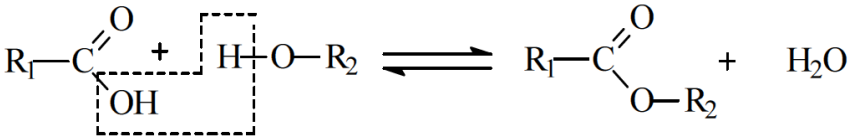
[1]Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение лицей № 38, Нижний Новгород

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

E-mail: e.tyurmina@orgkhim.com

Эфиры канифоли нашли широкое применение в производстве, а именно: в изготовлении адгезионных материалов, печатных красок, термопластичной дорожной разметки, ЛКМ, жевательной резинки, депиляционных восков [1].

Процесс получения эфиров канифоли осуществляется с помощью реакции этерификации между многоатомными спиртами (глицериновый, пентаэритритовый, метиловый, триэтиловый) и смоляными кислотами:



Пентаэритритовые и глицериновые эфиры канифоли, как товарный продукт, представляют собой гранулы сферической формы и являются сложными эфирами многоатомных спиртов и смоляных кислот канифоли.

В настоящее время основной задачей в области канифольной продукции является получение ультрасветлых эфиров канифоли, соответствующих всем основным показателям СТО.

Целью настоящей работы является изучение условий протекания реакции этерификации: химической природы сырья, температуры, катализа, давления, времени реакции, влияния растворителя, интенсивности перемешивания, а также влияния добавок на цвет получаемых эфиров.

В результате проделанной работы были получены глицериновые эфиры живичной (Индонезия) и талловой (Росрезерв) канифоли и проанализированы по основным показателям - кислотное число, температура размягчения, цвет по Гарднеру. Изучено и доказано практическим образом решающее влияние добавок в процессе синтеза эфиров. Эти добавки заметно улучшают важнейшие качества эфира – цвет и устойчивость к окислению, как продукта, широко используемого в современном производстве адгезионных материалов, печатных красок, термопластичной дорожной разметки, ЛКМ, жевательной резинки, депиляционных восков.

Список литературы

[1] Синтетические продукты из канифоли и скипидара. Труды Всесоюзного научно-технического совещания по вопросам синтеза новых продуктов на основе канифоли и скипидара. Издательство «Наука и техника». Минск, 1964 г.

Мембраны со смешанной матрицей на основе поливинилового спирта, модифицированного углеродными частицами

Савон Н.А., Пенькова А.В., Дмитренко М.Е., Кузьминова А.И., Ермаков С.С.
Санкт-Петербургский Государственный университет, Санкт-Петербург
E-mail: savon-nadezhda@mail.ru

В настоящее время в химической промышленности существенную технологическую и экономическую значимость получили мембранные процессы. Мембранные методы считаются передовыми в химическом производстве и широко используются для очистки, концентрирования и разделения жидких смесей. Одним из новых и перспективных процессов разделения низкомолекулярных жидких смесей является процесс первапорации. Данный мембранный метод является низкоэнергоемким, безотходным и экологичным способом разделения различных смесей: азеотропных смесей, смесей изомеров, а также близкокипящих и термически неустойчивых веществ. Эксплуатационные характеристики данного метода делают его привлекательным для химической, нефтехимической,

биохимической, фармацевтической промышленности, в качестве альтернативного метода современным методам разделения. Бурное развитие мембранной технологии требует создания новых материалов с улучшенными характеристиками. Одним из перспективных способов направленного изменения физико-химических и транспортных характеристик мембранных материалов является модификация известных полимеров углеродными материалами, то есть создание мембран со смешанной матрицей.

Целью данной работы являлось получение и изучение мембран со смешанной матрицей на основе поливинилового спирта, модифицированного углеродными наночастицами (фуллереном и водорастворимыми производными фуллерена). Структурные особенности гибридных материалов были изучены методами ИК-спектроскопии, ЯМР, а также методом сканирующей электронной микроскопии. Транспортные свойства композитных материалов были изучены в процессе дегидратации органических смесей. Было показано, что введение углеродных модификаторов существенно изменяет внутреннюю морфологию мембран, а также приводит к улучшению транспортных характеристик. При модификации поливинилового спирта водорастворимыми формами фуллерена наблюдалась хорошая диспергация углеродных частиц в полимерной матрице и существенное изменение физико-химических характеристик и транспортных свойств полимерных мембран на основе поливинилового спирта.

Работа проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований проект № 15-58-04034 бел_мол_а. Экспериментальная работа была проведена в ресурсных центрах Санкт-Петербургского государственного университета: Междисциплинарном ресурсном центре по направлению «Нанотехнологии», РЦ Методы анализа состава вещества, РЦ Физические методы исследования поверхности, РЦ «Геомодель».

Особенности распределения структурных единиц поверхности полимерных композиций на основе хитозана и акрилонитрила по данным атомно-силовой микроскопии

Сазанова Т.С.[1], Богачева К.В.[2], Мочалова А.Е.[2], Воротынцев И.В.[1]
[1]Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород
[2]Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: yarymova.tatyana@yandex.ru

В настоящее время интенсивно развиваются мембранные технологии разделения газовых смесей. Основными характеристиками мембран, определяющими область их применения, являются проницаемость и селективность газоразделения, а также устойчивость и механическая прочность

в условиях эксплуатации. Существенное улучшение этих свойств может быть достигнуто путем блок- и привитой сополимеризации и получения механических полимерных композиций (смесей).

Цель настоящей работы состояла в изучении поверхности полимерных систем на основе хитозана (ХТЗ) и акрилонитрила (АН) в виде блок- и привитого сополимеров методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) [1], который позволяет изучать образцы без предварительной обработки и специальной пробоподготовки, что дает возможность изучать их в неизмененном состоянии.

Для АСМ-сканирования использовался сканирующий зондовый микроскоп SPM-9700 (Shimadzu, Япония) в режиме модуляции силы. С учетом слабосвязанной структуры поверхности полимерных материалов для работы был выбран кремниевый вибрационный кантилевер POINTPROBE FMR-20 S/N-71814F8L882 (NanoWorld Innovative Technologies, США) с коэффициентом жесткости 1,3 Н/м.

В результате были определены основные параметры шероховатости поверхности полимеров и проведен их топографический анализ. Выполнена оценка распределения структурных единиц (зерен) по размерам путем аппроксимирования гистограмм с использованием нормального и логнормального законов, справедливость которых была подтверждена с помощью критерия согласия Пирсона [2], наиболее строгого из известных. А также проведен сравнительный анализ результатов АСМ с результатами физико-механических испытаний.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда в рамках проекта № 15-19-10057.

Список литературы

[1] Сазанова Т.С., Воротынцев И.В., Куликов В.Б., Давлетбаева И.М., Зарипов И.И. // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 2. С. 166-175.

[2] Ханукаева А.Ю., Филиппов А.Н., Бильдюкевич А.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2014. Т. 4. № 1. С. 37-46.

Очистка хлопковых масел модифицированным бентонитом Узбекстана

Салиханова Д.С., Агзамходжаев А.А., Эшметов И.Д., Агзамова Ф.Н.
Институт общей и неорганической химии АН РУз

В настоящее время глинистые адсорбенты широко используются в химической, пищевой, нефтехимической и других примышленностях.

Кислотная активация (серная или соляная кислота) бентонитов и палыгорскитов, влияя на их поверхностные и адсорбционные свойства, также

действует на величину изоморфных замещений в их структуре, изменяя количество общего отрицательного заряда на поверхности и катионообменную ёмкость.

Известно, что условия кислотной обработки бентонитовых глин различных месторождений индивидуальны, поэтому актуальным является исследование кислотной активации глины каждого месторождения.

Соляная кислота способствует переводу смектитов в Н-форму без побочных процессов окисления. Поэтому для кислотной активации глины чаще применяется соляная кислота [1]. Одной из перспективных местных глин, пригодных для получения адсорбентов для отбелки хлопковых масел, является бентонитовая глина месторождения «Жахон» Самаркандской области. Учитывая это, мы активировали данную глину с помощью соляной кислоты (HCl) в специальной лабораторной установке [2]. Активацию глин производили кипячением при перемешивании в течении 2,4,6 часов.

Кислотно-активированными растворами HCl глинами месторождения «Жахон» Самаркандской области проведена очистка (отбелка) хлопковых масел.

Из полученных данных установлено, что с увеличением времени соляно-кислотной активации повышается адсорбционные свойства активированных бентонитов, т е. резко снижаются кислотное число масла с 8,5 мг КОН/г до 7,2 мг КОН/г, цветность масла с 8,5 кр.ед. при 0,2 синих ед. до с 7,2 кр.ед. при 0,02 синих ед. и выход масла с 96,1% до 98,1%. На основании полученных результатов установлено, что для получения наилучших результатов достаточно проводить активацию бентонита соляной кислотой в течении 6 часов. Дальнейшие увеличение времени соляно-кислотной активации глины месторождения «Жахон» Самаркандской области приводит к разрушению структуру минералов.

Список литературы

[1] Мосталыгина Л.В., Чернова Е.А., Бухтояров О.И. Кислотная активация бентонитовой глины // Физическая химия, Вестник ЮУрГУ, № 24, 2012, - С-57-61.

[2] Салиханова Д.С. Разработка технологии получения направленно-активированных глинистых адсорбентов с использованием СВЧ-излучения // Дисс.на соис. канд.техн.наук., Ташкент.2010, - С.73-74.

Полимерное связующее гранулирования молибденитового концентрата

Сафаров Е.Т.

Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики г. Ташкент, Узбекистан

E-mail: yodi.18@mail.ru

Производимый АО «Алмалыкский ГМК» (Узбекистан) молибденитовый концентрат переводится в технические марки товарного триоксида молибдена обжигом при 560-600°С. Помимо окисления сульфида молибдена в MoO_3 преследуется цель возгона и улавливания семиоксида рения. Предотвращению

спекания и снижению пылеуноса огарка способствует грануляция концентрата фракции 90% класса крупности -0,074 мм, до гранул размером ∅ 3-5 мм: иначе сульфид не окисляется вглубь слоя, а огарок [1] нарастает на футеровке печи. Издержкой технологии стало разбавление Mo-концентрата связующим – каолином: разубоживание огарка по Mo на 4-5%.

В этой связи актуален поиск схемы окатывания, сводящей к минимуму этот недостаток. Предлагаемое решение проблемы - частичная или полная замена каолина органическим компонентом шихты, выгорающим при обжиге.

Состав исходного Mo-концентрата, %: Mo 38; Re 0,7; Cu 2,5; P 0,009; Sb 0,025; WO_3 0,05; S 25,2; SiO_2 10,8; присутствуют характерные количества Au, Ag. Основной минеральный компонент – дисульфид молибдена – гидрофобен и не склонен к окатыванию без гидрофилизующего его поверхность связующего.

Угол смачивания шихты определяли стандартным методом, прочность гранул - под нарастающей нагрузкой, до разрушения. Элементный анализ сырья, шихты и растворов выщелачивания выполнен на спектрометрах Perkin-Elmer 3030B и Aligent 7500 ICP MS. ИК-спектры поглощения проб записаны при 400-4000 $см^{-1}$ на спектрометре AVATAR-360 Nicolet. Термограммы - на дериватографе Паулик-Эрдей, рентгенограммы - на Дрон-2,0 с Cu-антикатодом.

В результате сравнительных исследований коллоидно-, физико-химических и механических свойств композиций предложен новый состав шихты, % мас: Mo-концентрат 97,3-97,0%, каолин 2%, водорастворимый полимер СК-Н (продукт щелочного гидролиза полиакрилонитрила, нейтрализованный до pH 7) 0.7-1.0. Прежний состав шихты: % мас: Mo-концентрат 90-92, каолин 10-8.

Технология гидрометаллургической переработки огарка промпродукта молибденового с новым составом шихты ничем не отличается от существующей, на заводе-потребителе. Экономический эффект от перехода на новый состав складывается из двух показателей: 1) от снижения расхода каолина – с 8-10% до 2%, при расходе полимера 0.7-1.0% и повышения сортамента продукта по молибдену, 2) из выигрыша от более полного извлечения Re, Mo, Au и Ag из огарка и кеков от его переработки.

Список литературы

[1] Огарок промышленного продукта молибденового. TSh 64-23283880-07:2013. Стандарт предприятия. Ташкент: изд. Узстандарт, 2013.

Экономичная технология очистки растительного масла от примесных ингредиентов с использованием гранулированных минеральных сорбентов

Силантьева А.Д., Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
E-mail: razgovorov@isuct.ru

Минеральные сорбенты для очистки растительных масел используют в виде порошков [1]; при этом возникает необходимость фильтровать масла. Экономически выгодно организовать выделение примесных ингредиентов из растительных масел в непрерывном режиме [2], что может быть реализовано за счет использования гранулированных сорбентов. Установлено, что таковые можно получить экструзией природных глин – розовой, голубой, черной и зеленой (ООО «ПолиСервис-М» и ООО НПФ «МедикоМед», Москва). Кроме того, целесообразно предварительно активировать сорбционные свойства таких материалов [3]. В настоящей работе процесс активации проводили в три этапа: обработка природных сорбентов 6%-ми растворами органических кислот (янтарной и щавелевой); сушка при комнатной температуре; обработка раствором соды (10%) при соотношении Т:Ж = 1:1.

Построенная на базе модели Максвелла-Шведова и Кельвина диаграмма демонстрирует равномерное распределение упругих, пластических и эластических свойств для активированных сорбентов. В ряду реологических характеристик возрастает прочность коагуляционной структуры, снижается индекс течения систем. Кислотно-щелочная обработка минеральных сорбентов позволяет получать экструдаты с приемлемой механической прочностью; распределение пор в гранулах указывает на бипористую структуру материалов (поры с диаметром 3–4 нм, а также поры более 30 нм). На примере очистки горчичного масла выявлено, что гранулят активированной голубой глины обладает более выраженными основными свойствами по сравнению с другими образцами; то же характерно и для сорбентов, не подвергнутых экструзии.

Организация процесса в реакторе вытеснения, заполненном гранулами полученных сорбентов, обеспечивает высокую степень очистки растительного масла по фосфатидам, перекисным соединениям и свободным жирным кислотам. Технологическая схема рафинации растительных масел с применением гранулированных сорбентов упрощается за счет исключения из производственного цикла ряда операций, связанных с отбелкой и фильтрацией.

Список литературы

[1] Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С., Разговорова М.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 12. С. 72-75.
[2] Разговоров П.Б., Разговорова М.П., Ситанов С.В. // Кластер конференций по орг. химии ОргХим-2013: тез. докл. С-Пб-Репино. Изд. С-Пб. техн. ун-та. 2013. С. 421-422.
[3] Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Захаров О.Н., Ильин А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 7. С. 65-69.

Применение текстильных материалов в качестве основы депо-носителей

Соловьева Е.Л., Зайцева А.О., Исполатова Г.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
E-mail: verajanesolo@gmail.com

Технология текстильной печати позволяет получать медицинские перевязочные и косметические материалы, обладающие пролонгированным лечебным действием. В наносимой композиции загуститель играет роль «депо», из которого через определённые промежутки времени должен высвобождаться лекарственный препарат.

Цель исследования – обоснование выбора текстильных материалов в качестве депо-носителей антимикробных и лечебных препаратов.

В работе использовали хлопчатобумажные, льняные и хлопкополиэфирные ткани, анионные полиэлектролиты, антибиотик-рифампицин, а также противомикробный препарат антисептического действия-фурациллин. Традиционно к текстильным материалам, применяемым для создания лечебных аппликаций, предъявляются санитарно – гигиенические требования: высокая сорбционная способность, гигроскопичность, воздухо – и паропроницаемость, влагоотдача, водопоглощение. Таким требованиям удовлетворяют хлопчатобумажная и льняная ткани. Хлопкополиэфирные сатин и саржа были взяты для сравнения. Выбор текстильного материала зависит от области применения аппликации и места наложения.

В качестве загустителей были опробованы такие полимеры, которые соответствуют ряду требований. Они должны транспортировать лекарственное вещество, не снижать активность антибактериального препарата, не вызывать токсичных эффектов, быть биологически активным, иметь технологические свойства. К таким полимерам относятся альгинаты, желатин, карбоксиметилцеллюлоза, акриловые загустители. Изучена кинетика десорбции рифампицина в модельную среду – физиологический раствор хлорида натрия.

При сравнении используемых в работе текстильных материалов видно, что массоперенос рифампицина происходит с минимальной скоростью независимо от используемой печатной композиции из льняной ткани, а с максимальной скоростью из хлопкополиэфирного сатина.

Показано, что в качестве основы для косметических салфеток и масок можно рекомендовать льняную ткань и хлопкополиэфирную саржу, так как десорбция функционального (лечебного или косметического) препарата с подложек происходит пролонгировано медленно с течением времени. В качестве основы для раневых покрытий целесообразно использовать хлопчатобумажную ткань и хлопкополиэфирный сатин, так как десорбция антибактериального препарата в данном случае осуществляется лавинообразно.

Руководитель: д. т. н., проф.. Одинцова О. И.

Синтез серосодержащих присадок к смазочным материалам на основе хлорпарафинов

Спиричев С. А., Эйсфельд К. Ю., Леденев С.М.
Волгоградский государственный технический университет
400131, Волгоград, пр. им. Ленина, 28
e-mail: ledenev@vstu.ru

В настоящее время в условиях экономических санкций против Российской Федерации отечественные производители смазочных материалов заинтересованы в применении собственных конкурентоспособных композиций присадок. Для улучшения трибологических свойств масел в качестве присадок как в отечественной, так и зарубежной практике широко применяют хлор- и серосодержащие органические соединения различных состава и структуры [1].

С целью расширения ассортимента отечественных присадок к маслам авторами проведен синтез серосодержащих присадок взаимодействием хлорпарафинов с сульфидами натрия.

В качестве сырья для синтеза присадок был использован хлорпарафин марки ХП-250 производства АО «Каустик» г. Волгоград, представляющий собой маслянистую жидкость от светло-желтого цвета плотностью 960-1020 кг/м^3 и массовой долей хлора 24-29%. В качестве сульфидирующих агентов применяли насыщенный водный раствор сульфида натрия и полисульфиды натрия (Na_2S_X где x = 2÷5), полученные по методике [2].

Взаимодействие хлорпарафина с водным раствором сульфида натрия при 80° - 90 °С и интенсивном перемешивании в течение 6 часов не приводило к получению серосодержащего продукта. Процесс взаимодействия исходного хлорпарафина с полисульфидами натрия проводили при интенсивном перемешивании в течение 4 часов при температуре кипения этилового спирта. После выделения из реакционной массы полученный продукт представляет собой вязкую массу от светлого до темно-желтого цвета плотностью 1130 кг/м^3 с содержанием химически связанной серы 22 - 27 % масс.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что сульфидирование хлорпарафинов полисульфидами натрия приводит к получению высокосернистых продуктов, которые могут быть использованы в качестве присадок, улучшающих трибологические свойства смазочных материалов.

Список литературы

[1] Кулиев А. М. // Химия и технология присадок к маслам и топливам. — Л.: Химия, 1985. — 312 с.

[2] Markov, P. A New Preparative Syntesis of Dialkyl Disulphides / P. Markov, C. Roumian // Arbeitsvorschrifter and Mebergebnisse / University of Sofia. – Bulgaria, 2010. – P. 1030-1038.

Визуализатор двухмикронного лазерного излучения

Степашин И.Е.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: Ivan.Stepashin11march1994@yandex.ru

Лазеры двухмикронного лазерного излучения, а точнее диапазона 1,9 – 2,1 мкм, находят широкое применение в области медицины. Для настройки лазерных систем удобно использовать визуализаторы, действие которых основано на явлении антистоксовой люминесценции. В нашем случае, подходящим преобразователем инфракрасного излучения (ИК - излучения) в видимый свет является ион гольмия Ho^{3+}, имеющий полосу поглощения из основного состояния на переходе $^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$ в диапазоне 1870 – 2150 нм [1]. В качестве матрицы для гольмия было выбрано теллуритное стекло с большим содержанием дифторида свинца. Ввиду низкой энергии фононов дифторида свинца, меняется фононный спектр теллуритного стекла, приближаясь к фононному спектру стекла ZBLAN, имеющему наилучшие характеристики преобразования одномикронного излучения в видимый свет.

Синтез стекла осуществляется в корундовых тиглях при температуре 900°С (1173 К). Расплав стекла выливался в нагретую латунную форму, в которой и проходит отжиг сформировавшегося стекла.

Возбуждение антистоксовой люминесценции у образцов стекла осуществлялось на длине волны $\lambda_{возб}$ = 1,91 мкм излучением Tm:YLF ($LiYF_4$) лазера с диодной накачкой.

В спектре люминесценции образцов наблюдались три полосы в области длин волн λ_1 = 490 нм, λ_2 = 545 нм и λ_3 = 650 нм. Наибольшей интенсивностью характеризуется линия на длине волны λ_3 = 650 нм (соответствует красному цвету), которая отвечает переходу $^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ (основное состояние). В эксперименте определялась пороговая плотность мощности излучения Tm:YLF лазера, при которой на образце визуально наблюдалось пятно антистоксовой люминесценции. При введении в состав стекла соединений иттербия, можно было наблюдать интенсивное зеленое свечение при возбуждающей длине волны λ = 980 нм. Таким образом, полученные теллуритные стекла могут служить визуализаторами сразу для двух ИК – лазеров с длинами волн в области одного и двух микрометров. При кристаллизации исследовавшихся стекол образовавшаяся керамика сохраняла эту способность преобразовывать ИК – излучение в видимый свет парой ионов Ho^{3+} - Yb^{3+}, в которой иттербий играет роль донора, передавая энергию с возбужденного уровня $^2F_5$ уровню $^5I_6$ иона гольмия Ho^{3+}.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 14-03-00752а)

Список литературы

[1] A.A. Lyapin et al. Quantum Electron, 2014, 44(6), 602-605.

Исследование синтеза новых полимерных композиций

Фатыхова Л.А., Романова С.М.
[1]*ФГБОУ ВПО КНИТУ, г. Казань*

Химическая модификация полимеров для придания им новых, заранее заданных свойств – одно из основных направлений развития современной химии высокомолекулярных соединений. Разработка этой проблемы, как для синтетических, так и для природных полимеров успешно проводится в многочисленных лабораториях России и за рубежом.

Одним из основных направлений развития современной химии полимеров и, в частности, химии нитратов целлюлозы – модификация полимеров для получения материалов с новыми, заранее заданными свойствами. Эта задача решается различными путями в зависимости от химического строения полимера, условий его переработки, свойств и областей применения получаемых изделий.

Нами предложен метод химической модификации нитратов целлюлозы хлорангидридом трихлоруксусной кислоты [1, 2]. Для установления наиболее вероятных направлений превращений нитратов целлюлозы были проведены квантово-химические расчеты для трех элементарных звеньев 2,6-динитрата целлюлозы. Таким образом, особенности химического строения макромолекул нитрата целлюлозы позволяют предполагать возможность химических превращений по различным реакционным центрам его элементарного звена: реакции по собственно нитратным группам, реакции по имеющимся свободным гидроксилам и реакции по гликозидным связям, всегда приводящие к деструкции полимерной цепи

В результате реакции, путем электрофильного замещения нитратных групп и частично гидроксильных, были получены новые полимеры, со свойствами отличными от исходного нитрата, такими как вязкость, чувствительность к лучу, температура разложения и т. д. Так же произошли структурные изменения, которые подтверждались методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. На основании проведенных исследований сделан вывод о возможности химической модификации нитрата целлюлозы и получения новых полимерных продуктов.

Список литературы

[1] Романова С. М., Мухетдинова А. М., Фридланд С. В. // Известия высших учебных заведений. Издание Ивановского государственного химико-технологического университета. Химия и химическая технология. 2012. Т 55, вып 3. С. 68-73.

[2] Романова С. М., Мадякина А. М., Фатыхова Л. А., Фридланд С. В. // Журнал общей химии. 2013. Т 83 , № 1. С. 65-69.

Новое удобрение на основе химически модифицированного гидроксиапатита

Цзы Янь С.[1], Буланов Е.Н.[1], Половинкина Е.О.[1], Ладёнков И.В.[2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*
[2]*ОАО «НПП «Салют»*
E-mail: dox82@icloud.com

Гидроксиапатит (ГАП) $Ca_5(PO_4)_3OH$ известен благодаря своей биосовместимости. Данное соединение относится к группе минерала апатита, отличительной особенностью которого является большая изоморфная емкость по отношению к различным катионам и анионам. Данные свойства гидроксиапатита планируется использовать для создания универсального удобрения, содержащего необходимые микро- и макроэлементы, изоморфно внедренные в структуру носителя, что обеспечивает их доставку непосредственно в растение.

Наногидроксиапатит $Ca_5(PO_4)_3OH$ был получен золь-гель методом, разработанным на кафедре химии твердого тела: растворы установленных концентраций $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, H_3PO_4 и NaOH сливали при постоянной температуре и скорости перемешивания. В результате образуются наночастицы гидроксиапатита (рис. 1). Для получения гидроксиапатита, допированного микроэлементами, в реакционную смесь также вводили $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Mn(NO_3)_2$ (раствор 8,8 М) и $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$. Количества определялись рекомендуемыми значениями при использовании удобрений для обработки растений.

Фазовый состав контролировали методом рентгенографии с помощью порошкового дифрактометра Shimadzu XRD 6000. Как видно из рентгенограмм (рис. 2), в случае допирования гидроксиапатита молибденом наблюдаются дополнительные дифракционные максимумы при 18,56; 28,64; 34,26; 46,98 и 57,96, что, возможно, говорит в пользу того, что в данном случае молибден не вошел в структуру гидроксиапатита, а адсорбировался на его поверхности. Причиной данному факту служит достаточно большое количество внесенного в реакционную смесь $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ – 5 мол. %. В случае получения гидроксиапатита, допированного Mg, Mn и Mo, количество последнего было вдвое меньше, что отразилось на механизме удержания молибдена – в данном случае можно говорить о его изоморфном внедрении в структуру.

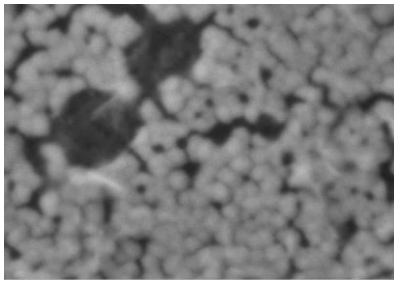


Рис.1. Микрофотография наночастиц ГАП

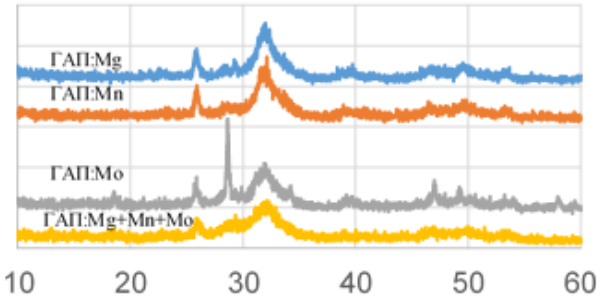


Рис. 2. Рентгенограммы полученных соединений

Защита шерстяного волокна от УФ - излучения

Шамсуддинова Э.Г.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
E-mail: Elvira.Shamsuddinova@yandex.ru

Как известно, шерсть имеет низкую устойчивость к неблагоприятным факторам, одним из которых является разрушение волокна от долгого пребывания на свету. Солнечный свет содержит волны трех областей: ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной. Наибольшее разрушительное действие на материал оказывает ультрафиолетовое излучение, так как обладает высокой фотохимической активностью.

Для предотвращения деструкции шерсти от инсоляции, применяют дорогостоящие сложные и экологически небезопасные химические композиции. В связи с этим был разработан способ улучшения свойств шерстяного волокна путем его обработки дисперсией нерастворимых алюмосиликатов. Фиксироваться частицы глин и силикатов могут в порах и пустотах, которые имеются на поверхности волокна.

Являясь естественными протекторами, алюмосиликаты способны уменьшить или полностью исключить деструктирующее действие УФ – излучения на шерстяные волокна.

Волокно облучали по 2-м режимам:

- в жестких условиях с применением прибора ОУФБ-04 (180-275нм) - время облучения составили 4 и 8 часов;
- в сравнительно мягких условиях, при облучении с длиной волны 313нм в течение 24 часов (лампа UVB-313).

Данные эксперимента представлены в табл.1.

Таблица 1. Результаты исследования

Глины	313нм	180-275нм	
	24часа	4часа	8часов
Контроль	0,29	0,23	0,39
Волкушинская	0,40	0,23	0,29
Малоступкинская	0,38	0,16	0,28
Бентонит	0,29	0,35	0,28
Никифоровская	0,22	0,23	0,25
Часов-Ярская	0,26	0,27	0,19
Коноховская	0,31	0,26	0,25
Веселовская	0,20	0,33	0,30
ФТАС	0,27	0,41	0,26

Присутствие на поверхности волокон микрочастиц глин заметно повышает светостойкость шерсти к инсоляции. Лучшими протекторными свойствами обладают глины Никифоровская, Часов-Ярская и Веселовская.

Руководители: Шарнина Л.В., Владимирцева Е.Л.

Исследование формирования микроструктур композитов на основе окисленного крахмала и водорастворимых полимеров

Шарипов М.С.
Бухарский государственный университет, Бухара, Республика Узбекистан
E-mail: ximiya@mai.ru

В практике печатания довольно широко применяются композиционные загущающие материалы на основе производных природных и синтетических водорастворимых высокомолекулярных соединений [1]. В отечественной науке перспективным и интенсивно развиваемым в последние годы направлением является создание композиционных пленкообразующих препаратов на основе полисахаридов разной химической природы [2]. Из них следует отметить разработанные нами полимерные системы на основе окисленного крахмала (ОК), гидолизованного полиакрилонитрила (ГИПАН) и унифлока (УФК).

Цель настоящей работы – изучение процесса образование микроструктур композитов со стороны физико-механических и термодинамических свойств полимерных систем на основе ОК, ГИПАН и УФК. Фотографии оптической микроскопии подтверждают процессы образования надмолекулярных структур приведенных в рисунке 1.

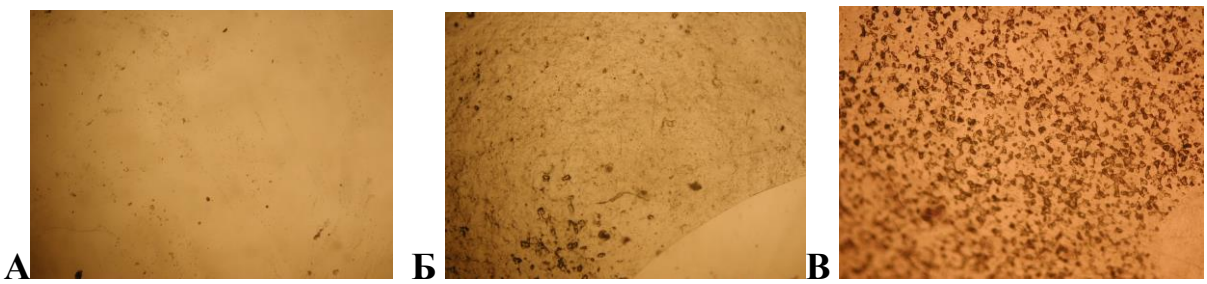


Рис.1. Микрофотографии оптических исследований окисленного крахмала и его композиций полиакрилатами (увеличение 100 раз): А – ОК; Б – ОК + Унифлок; В–ОК+ГИПАН + Унифлок

Особенности структурообразования полимерного раствора композиций в присутствии тонкодисперсной добавки вызваны изменением молекулярной подвижности в граничном слое вследствие адсорбционного взаимодействия полимерных цепей с поверхностью крахмала и конформационными ограничениями вблизи поверхности частиц гетерогенной фазы.

В результате возможно образование мостичных поперечных связей и увеличение интенсивности межмолекулярного взаимодействия в растворе полимера. С ростом содержания модифицированного крахмала его частицы встраиваются в надмолекулярную структуру с растворимым полимером УФК, способствуя тем самым образованию сплошной пространственной сетки полисахарида и повышению вязкости его растворов.

Список литературы

[1] Hebeish A.A., Ragheb A.A., Nassar S.H., Allam E.E. Polymerization products of acrylic acid with gleditsia triacanthos gum as thickeners for reactive printing// Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101 (2), pp. 931-943.

[2] Амонов М.Р. Водорастворимые полимерные композиции на основе местного сырья для применении в производстве хлопчатобумажных тканей и технология их получения: Дисс…д-ра.техн.наук. –Ташкент, 2005. - 252 с.

Получение формованных материалов на основе системы Y_2O_3-Al_2O_3 с использованием золь-гель технологии

Шведова М.А., Волкова А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

E-mail: st050476@student.spbu.ru

В настоящее время перспективным направлением материаловедения является создание новых керамических оптически-прозрачных материалов на основе иттрий-алюминиевого граната (ИАГ), которые за счет своих оптических и механических свойств находят широкое применение в лазерной технике [1].

Существует различные способы получения керамики на основе системы Y_2O_3-Al_2O_3, однако особый интерес представляет собой золь-гель технология, на первой стадии которой происходит получение устойчивых гидрозолей с контролируемым размером частиц и величиной удельной поверхности [2]. При этом возникает необходимость исследования физико-химических и коллоидно-химических характеристик исходных прекурсоров, которые будут обуславливать указанные свойства гидрозолей, структурообразование системы при ее переходе из золя в гель, а также свойства конечных материалов.

В связи с этим в данной работе были изучены электроповерхностные свойства частиц Y_2O_3 в широком интервале pH на фоне растворов NaCl, а также агрегативная устойчивость однокомпонентных золей оксида иттрия. Аналогичные характеристики оксида алюминия были исследованы ранее и представлены в работах [3,4].

Помимо изучения коллоидно-химического поведения гидрозоля оксида иттрия в данной работе также был осуществлен синтез композитных гелей, ксерогелей и керамики состава Y_2O_3-Al_2O_3. Термообработка осуществлялась постадийно при температурах вплоть до 1200 ^oC. При этом контролировали изменение фазового состава, целостность, морфологию, структурные и физические свойства синтезируемых образцов.

Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ 0.37.179.2014. Исследования проведены с использованием оборудования Ресурсных Центров СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Инновационные

технологии композитных наноматериалов», Междисциплинарного Ресурсного Центра по направлению «Нанотехнологии».

Список литературы

[1] X. Qin, G.Zhoun, Y. Yang, J. Zhang, X. Shu, Sh. Shimai, Sh. Wang // Ceramics International. 2014. V. 40. P. 12745–12750.
[2] Белова И.А., Киенская К.И., Гродский А.С., Назаров В.В. // Коллоидный журнал. 2008. Т.70. №5. С. 601 – 606.
[3] Volkova A.V., Molodkina L.M., Golikova E.V., Ermakova L.E., Bogdanova N.F. //Colloid Journal. 2014. V. 76. P. 395-407.
[4] Volkova A.V., Ermakova L.E., Golikova E.V., Bogdanova N.F. // Colloid Journal. 2013. V. 75. P. 49 – 58.

Идентификация и определение степени полимеризации инулина с использованием MALDI-TOF масс-спектрометрии

Шипилова А.С., Князев А.В., Гусарова Е.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: 28_stasy@bk.ru

Инулин – натуральный пищевой функциональный ингредиент, по своим свойствам относящийся к группе пребиотиков и имеющий обширную сферу применения. Обладая способностью воздействовать на организм комплексно, инулин активно используется в пищевой и фармацевтической промышленности. Известно, что чем выше средняя степень полимеризации, тем эффективнее биологическая активность инулина. В зависимости от длины цепи различают низкомолекулярные инулины (средняя степень полимеризации ≤10) и высокомолекулярные инулины (средняя степень полимеризации ≥20) [1]. Ввиду важности влияния молекулярной массы на функциональные свойства инулина, наше исследование ставит своей целью возможность и целесообразность использования MALDI-TOF масс-спектрометрии для идентификации инулина и определения его степени полимеризации, а, следовательно, и биологической активности.

Первоначальные эксперименты были проведены с целью сравнения способности матриц к ионизации исследуемого вещества. В ходе работы было выяснено, что более воспроизводимый эксперимент и более качественный спектр получался при использовании в качестве матрицы 2,5-дигидроксибензойной кислоты (DHB). На рис. 1. представлен масс-спектр инулина, полученный на лабораторном комплексе на основе метода MALDI-TOF масс-спектрометрии марки AXIMA Confidence iDplusPerformance. Из экспериментальных данных была определена степень полимеризации инулина. На основании экспериментов с инулином европейского качества, был сделан вывод о том, что MALDI-TOF масс-

спектрометрия менее эффективна при определении высокой степени полимеризации. Значения молекулярной массы, при низкой длине цепи могут быть получены с помощью гель-проникающей хроматографии. Сочетание ГПХ и MALDI-TOF дает дополнительную информацию и более точное определение общего молекулярно-массового распределения.

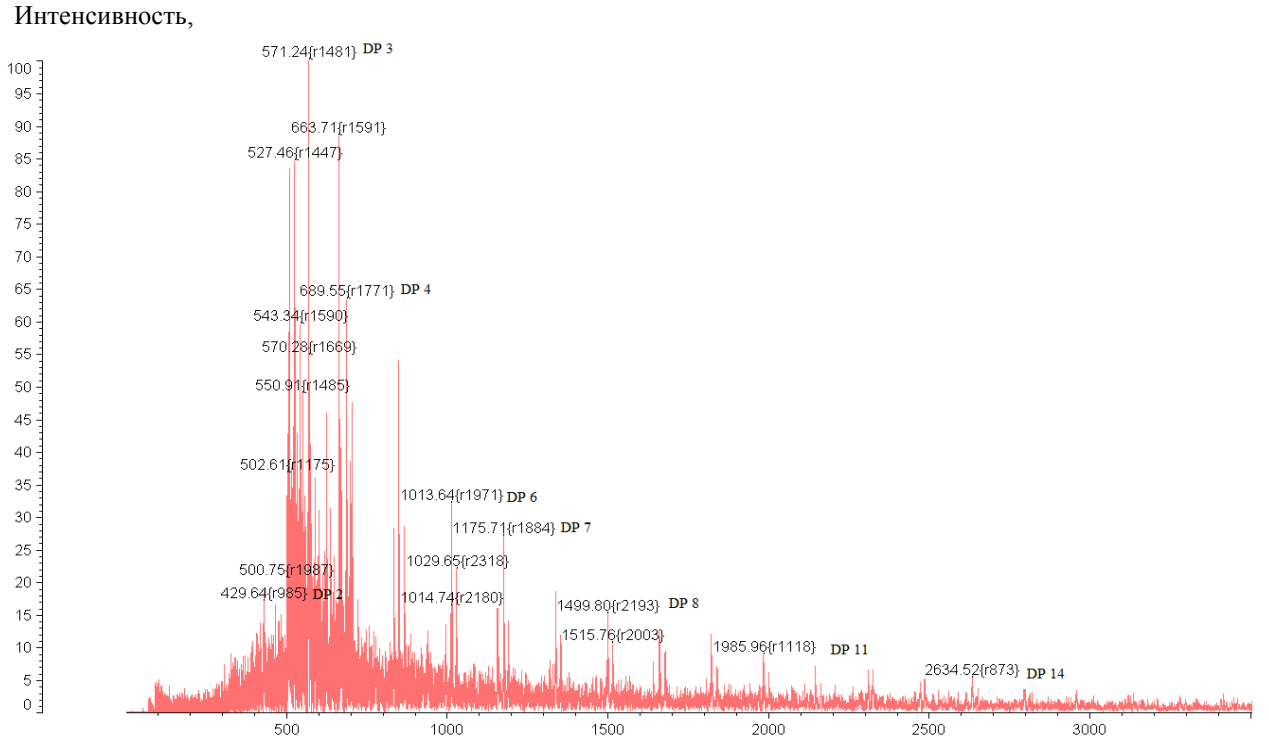


Рис. 1. MALDI-масс-спектр инулина на матрице DHB

Список литературы

[1] Franck A. // Food polysaccharides and their applications. 2006. CRC Press.
[2] Evans M., Gallagher J.A., Ratcliffe I., Williams P.A. // Food Hydrocolloids. 2016. V. 53. P. 155-162.

Использование отечественных полимеров в заключительной отделке текстиля

Шлыкова А.Г.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
E-mail: ovk-56@mail.ru

Производство текстиля неразрывно связано с современными методами заключительной отделки. При этом немаловажное значение приобретают технологии, предусматривающие нанесение пленочных покрытий на поверхность текстильных материалов с целью придания им необходимых функциональных свойств.

Работа посвящена оценке эффективности применения водных дисперсий отечественных (акриловых, полиуретановых) полимеров в качестве химических модификаторов поверхности хлопчатобумажных текстильных материалов с целью придания тканям устойчивых свойств безусадочности, несминаемости, мягкости грифа, шелковистости при решении важной задачи, связанной с импортозамещением.

Выбор модификаторов осуществлялся из серийно выпускаемых отечественных полимеров – акремосов, эмультексов, ларусов, рузинов, лакротенов, аквaполов таких фирм, как ООО «Оргхимпром», ООО «ДОС», ООО «Сван», ЗАО «Макромер», ОАО «Пигмент» и др.

Критериями выбора полимеров явились такие свойства препаратов, как температуры стеклования, водопоглощение, мономерный состав, экологические показатели, а также технические характеристики соответствующих отделок ткани.

На базе выбранных полимеров предложены композиции для придания следующих видов заключительных отделок:

- для тканей тиковой группы – воздухонепроницаемая;
- для тканей бязевой группы - противоусадочная с наполненным грифом;
- для тканей плательно-сорочечного назначения с вложением полиэфирных волокон – малосминаемая.

При реализации технологий наряду с указанными пленкообразующими полимерами в отделочной композиции использовались термореактивные смолы, эмульгаторы, мягчители и др. необходимые компоненты в зависимости от желаемого эффекта (грифа, прочности эффектов к стиркам).

Разработанные технологии можно реализовать на действующем прогрессивном оборудовании текстильной отрасли с использованием легкодоступных и биологически расщепляемых химических реагентов.

Работа выполнена под руководством доцента кафедры ХТВМ, к.т.н. Козловой Ольги Витальевны.

Исследование влияние ТВВ на деформационные свойства полиэфира

Щавлев М.П., Сокушева И.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
E-mail: maks.shchavlev.94@mail.ru

Процессы текстильной переработки из волокна ровницы, ленты, пряжи и ткани сопряжены со значительными трудностями и эффективность их проведения целиком и полностью определяется комплексом поверхностных свойств перерабатываемых волокон, а, следовательно, и деформационными свойствами полупродукта.

Целью настоящей работы явилось повышение эффективности авиважной обработки полиэфира путем подбора соответствующих текстильно-

вспомогательных веществ (ТВВ), позволяющих улучшать деформационные характеристики в чесании и прядении, а также регулировать поверхностные свойства нитей и волокон.

Чтобы решить поставленную задачу провели комплексную оценку влияния химической природы ряда индивидуальных ТВВ, выпускаемых отечественными химическими предприятиями, на фрикционные и прочностные характеристики текстильных полуфабрикатов. При анализе полученных результатов использовались методы математической статистики, доказавшие корректность полученных данных.

В ходе исследования была реализована серия экспериментов с применением поверхностно-активных веществ (ПАВ) различного ионного характера: анионактивных и неионогенных. Использование некоторых из них в авиважных композициях позволит повысить электропроводимость полиэфирных волокон и обеспечит текстильным материалам антистатические свойства.

Полученные результаты планируется использовать для составления композиции из препаратов, обработка которыми обеспечит заметное улучшение фрикционных свойств полуфабрикатов и, наряду с этим, повысит прочностные характеристики волокнистых материалов.

Руководители: Смирнова С.В., Одинцова О.И.

Обезвоживание нефтяного шлама Ферганского нефтеперерабатываюшего завода Узбекистана методом деэмульгирования

Эшметов Р.Ж., Эшметов И.Д., Бухоров Ш.Б., Агзамходжаев А.А.
Институт общей и неорганической химии АН РУз,
г.Ташкент, Республика Узбекистан

Нефтяная промышленность является одним из крупных источников загрязнения окружающей среды. Существование уже заполненных нефтешламовых амбаров требует значительных затрат для уменьшения экологического ущерба и является фактором, сдерживающим добычу нефти [1]. В этом плане одним из перспективных направлений является утилизация дисперсий нефтяных шламов с получением на их основе альтернативного жидкого топлива – водно-нефтешламовых топливных суспензий.

Для получения водно-нефтешламовых топливных суспензий нами изучены нефтешламы Ферганского нефтеперерабатывающего завода (НПЗ). Количество воды в них достаточно велико (от 42% до 82%).

Для обезвоживания нефтяного шлама, отобранных из разных его слоев, был использован метод деэмульгирования. Использованы 3 типа деэмульгаторов: импортные деэмульгаторы К-1 и Declove-1722, а также деэмульгатор, синтезированный нами из местного сырья – КД-3 [2].

Синтезированный нами деэмульгатор КД-3 (состоящий из глицерина, гексаметелинтетрамина и олеиновой кислоты) был получен в лабораторных условиях. На 100 мл пробы среднего слоя нефтяного шлама (содержащего 52% воды) добавляли по 3 мл деэмульгатора, тщательно перемешивали и ставили в термостат при 20°С и 60°С. Параллельно для сравнения опыты также проводили и на других образцах деэмульгаторов. Далее изучали количество воды отделенной при разных температурах и времени.

Из полученных данных установлено, что для процесса обезвоживания нефтяного шлама использованный нами новый деэмульгатор КД-3, полученный на основе местного сырья, не уступает импортным деэмульгаторам (К-1 и Declove-1722). С повышением температуры и длительности времени контакта деэмульгаторов с водной эмульсией нефтеного шлама количество выделяемой в процессе обезвоживания нефтяных шламов воды повышается на 1,5-2,5 раза.

Список литературы

[1] Хайдаров Л. Р., Кудратова С. К. Разработка техники и технологии утилизации нефтяных отходов // Молодой ученый. — 2014., №11., С. 125-127.

[2] Р.Ж. Эшметов. Получение импортозамещающих деэмульгаторов из полуфабрикатов местного производства // Узбекский химический журнал, «Специальный выпуск». Ташкент. 2011. с. 245-248.

Исследование стабильности железосодержащих катализаторов с перовскитоподобной слоистой структурой в реакции углекислотной конверсии метана и процессе Фишера – Тропша

Яфарова Л.В.[1], Числова И.В.[1], Пивоварчик А.С.[2]

[1]*Санкт - Петербургский государственный университет, Санкт - Петербург*

[2]*Российский университет дружбы народов, Москва*

E-mail: liliyayafarova@gmail.com

Железосодержащие катализаторы нашли широкое применение в процессах переработки углеводородного сырья, но основной проблемой их промышленного применения является зауглероживание поверхности.

Цель данного исследования – характеризация железосодержащих катализаторов с перовскитоподобной слоистой структурой до и после реакции углекислотной конверсии метана процесса Фишера–Тропша. В качестве объектов исследования были выбраны сложные ферриты стронция и гадолиния, до и после каталитических процессов углекислотной конверсии метана (УКМ) и Фишера – Тропша. Предварительно была отработана золь - гель методика синтеза ультрадисперсных ферритов $GdFeO_3$, $GdSrFeO_4$ и $Gd_2SrFe_2O_7$ [1].

В результате исследований образцов до и после каталитического процесса, методом РФА, установлено, что фазовый состав катализаторов остается неизменным. С помощью метода температурно–программируемого

восстановления (ТПВ) были выбраны оптимальные условия использования катализаторов. Результаты исследования поверхностных характеристик, полученные методами СЭМ и БЭТ, для образцов после каталитического процесса, демонстрируют агломерацию и уменьшение размеров наночастиц, связанные с высокотемпературным каталитическим процессом. Состояния атомов железа во всех образцах определялось методом мессбауровской спектроскопии, показано, что в образцах до каталитического процесса железо находится в гетеровалентом состоянии (Fe^{+3} и Fe^{+4}), после каталитических превращений исследования показали изменение состояния атомов железа и его окружения. Для количественного определения содержания углерода в образцах после каталитического процесса был проведен синхронный термический анализ с масс-спектроскопическим определением выделяющихся газов.

Установлено, что сложные ферриты стронция и гадолиния, проявляют устойчивость к зауглероживанию в реакции УКМ и процессе Фишера – Тропша, и сохраняют слоистую структурные после высокотемпературных процессов. Полученные результаты могут быть использованы для реализации экологически чистых технологических процессов, получения углеводородов и синтез – газа, соответствующие принципам «зеленой» химии.

Работа поддержана РФФИ (грант № 14-03-00940).

Список литературы

[1] Числова И.В., Матвеева А.А., Волкова А.В., Зверева И.А. // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. С. 653-660.

XIX ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ-ХИМИКОВ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Нижний Новгород, 17-19 мая 2016 г.

Печатается в авторской редакции

Ответственные за выпуск:
А.В. Князев, Е.А. Асабина

Оригинал-макет:
Е.А. Асабина, Е.Н. Буланов

Формат
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ.
Заказ № . Тираж 170 экз.

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии «Ледокол»
603009, г. Нижний Новгород, ул. Шекспира, 10

Au
ЗОЛОТО
200,59
Hg
P 2
O 18
N 32
M 18
L 8
K 2
6s2
87
Ra
226,0254
Ac